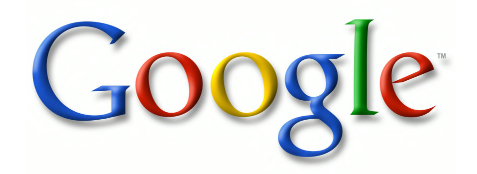
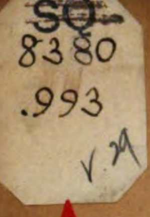
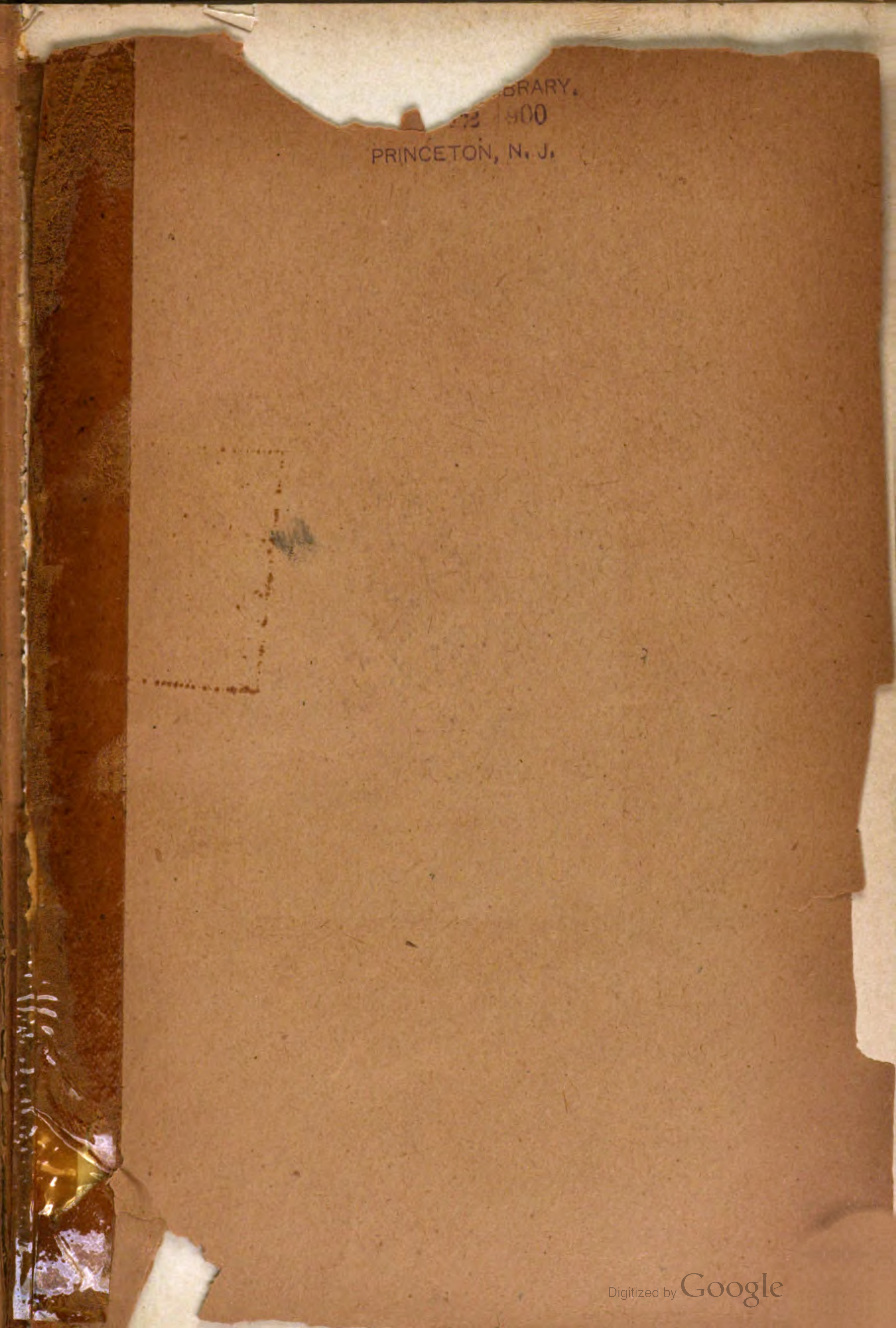



SQ
8380
.993
v.29


VET TES TAM EN
NOV TAM TVM
Dei
Sub Numine
Viget





ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

NEUNUNDZWANZIGSTER BAND

MIT 92 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1899.

Inhalt des neunundzwanzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 30. Mai 1899.

Seite

Referate:

Bücherschau:

Heft 2.

Ausgegeben am 27. Juni 1899.

Referate:



Heft 3.

Ausgegeben am 28. Juli 1899.



Referate:

Bücherschau:

Heft 4.

Ausgegeben am 15. September 1899.



Referate:

Bücherschau:

Die dauernden Aenderungen des Glases und die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern[1].

Von

L. Marchis.

(Mit 12 Figuren im Text.)

I.

Einfluss der Temperaturschwankungen auf die Nullpunktsverschiebung der Thermometer.

§ 1. Definitionen.

Die Temperaturmessung mittels des Quecksilberthermometers zeigt ernste Schwierigkeiten wegen der Erscheinung, welche man unter dem Namen der Nullpunktsverschiebung kennt.

Wir betrachten eine gegebene Menge Glas bei der Temperatur T_0, wir bringen sie auf die Temperatur T_1, welche z. B. höher als T_0 sein soll, dann kühlen wir sie wieder auf die Temperatur T_0 ab. Diesen Vorgang wollen wir eine Schwankung zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 nennen.

Wir werden hierbei folgende Thatsache beobachten:

Wir werden bei Messung der Volumina der Glasmenge bei der Temperatur T_0 feststellen, dass, wenn das Anfangsvolumen gleich V_0 war, das Endvolumen nach der Schwankung im allgemeinen einen Wert V_0' hat, welcher von V_0 verschieden ist.

Im übrigen kann V_0' grösser oder kleiner als V_0 sein, je nach der Art der Änderungen, welchen man das Glas unterworfen hat. Wir wollen diese Thatsache dadurch ausdrücken, dass wir sagen, dass die Schwankung der Temperatur eine dauernde Änderung in dem Glase hervorgerufen hat.

Diese Eigenschaft, welche wir soeben für das Glas definiert haben, ist nicht nur diesem allein eigentümlich. Man findet sie vielmehr in

[1] Auszug des Verf. aus seiner gleichnamigen: Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Bordeaux. Paris, A. Hermann 1898. — Memoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (5) 4. Übersetzt von G. Bredig.

derselben Form und mit denselben allgemeinen Eigentümlichkeiten bei gewissen Metallen und Legierungen, wie beim Zink, dem Messing, den Stahlsorten. Ferner sind nicht nur allein die Schwankungen der Temperatur im stande, dauernde Änderungen hervorzurufen. Man findet solche wieder bei der Elastizität in den Längenveränderungen eines durch ein Gewicht gespannten Drahtes, wenn diese Spannung zwischen gewissen Grenzen schwankt, beim Magnetismus in den Veränderungen der Magnetisierung eines Körpers in einem magnetischen Felde, dessen Intensität ähnliche Schwankungen, wie wir sie oben bei der Temperatur definiert haben, erfährt. Daher hat man auch alle diese Änderungen, deren Eigenschaften analog sind, in eine und dieselbe Gruppe vereinigt und mit demselben Namen bezeichnet. Man hat sie nämlich die Erscheinungen der Hysteresis genannt.

Die Ausdehnungshysteresis des Glases lässt sich nach einer Methode untersuchen, welche einer sehr grossen Empfindlichkeit fähig ist, nämlich nach der thermometrischen Methode. Wir denken uns aus dem zu untersuchenden Glase ein Thermometer angefertigt. Bei der Temperatur T_0 berührt das Quecksilber in dem Kapillarrohr einen gewissen Teilstrich n_0; man erhitze das Instrument auf die Temperatur T_1 und kühle es dann wieder auf die Temperatur T_0 ab. Man beobachtet dann, dass das Quecksilber den Teilstrich n_1 berührt. Es ist leicht einzusehen, dass man aus der Beobachtung dieser Teilstriche, welche das Quecksilber im Thermometerrohr berührt, die Ausdehnungsgesetze einer gegebenen Glasmenge ableiten kann.

M sei die Masse des Glases von derselben Art und demselben Zustande wie die Wände des Thermometergefässes, welche dieses Gefäss bis zu einer Marke O auf dem Stiele anfülle. μ sei die Masse desselben Glases, welche den Raum eines Skalenteiles ausfülle. Die Änderungen der Temperatur, des Volumens oder des Glaszustandes lassen die Werte M und μ unveränderlich, so dass diese zwei jedem Instrumente eigentümliche Konstanten darstellen. V_0 sei das Volumen, welches bei 0^0 das Quecksilber im Instrumente einnimmt.

Δ sei der absolute Ausdehnungskoëffizient des Quecksilbers. Wir nehmen das Thermometer in einem gegebenen Zustand, das Quecksilber berühre den n^{ten} Teilstrich oberhalb der Marke O auf dem Stiele. Mit v bezeichnen wir das spezifische Volumen des Glases in dem Zustande, in welchem es sich augenblicklich befindet. Der von dem Quecksilber eingenommene Raum ist: $(M + n\mu)v$.

Anderseits hat dieser Rauminhalt, wenn T die Temperatur bedeutet, auf welche das Instrument gebracht worden ist, den Wert:

$$V_0(1 + \varDelta T).$$

Man hat also: $$(M + n\mu)v = V_0(1 + \varDelta T). \qquad (1)$$

Diese Gleichung setzt die beiden Grössen n und v mit der Temperatur T in Beziehung. Beobachtet man also, wie sich n und T ändern, so wird man auch die Änderung von v wissen. Nehmen wir z. B. an, dass in zwei verschiedenen Versuchen T denselben Wert habe. Hat v zwei verschiedene Werte v_0 und v_1, so wird auch n zwei verschiedene Werte n_0 und n_1 haben, und es wird sein:

$$(M + n_0\mu)v_0 = (M + n_1\mu)v_1. \qquad (2)$$

Man sieht also, dass, wenn v_0 grösser als v_1 ist, n_0 kleiner ist als n_1, und umgekehrt.

Besonders wird, wenn die Temperatur T gleich Null ist, die Änderung des spezifischen Volumens als Nullpunktsverschiebung sichtbar.

Hieraus folgt unmittelbar, dass, um die Gesetze, welche die dauernden Änderungen durch Temperaturschwankungen in einer Glasmasse beherrschen, aufzufinden, es genügt, unter bestimmten Bedingungen die Änderungen des spezifischen Volumens v dieser Masse zu messen. Die Grösse v muss also zu den Veränderlichen gerechnet werden, welche das mathematische Schema zur Darstellung der Eigenschaften einer Glasmasse definieren[1]).

§ 2. Die Apparate.

Thermometer. Die Thermometer, deren ich mich bediente, haben alle die allgemeine Form der Figuren 1 und 2. In der Fig. 1 setzt sich der Thermometerstiel aus zwei Teilen von verschiedenem Durchmesser zusammen. Der Teil mit dem kleineren Durchmesser ist in Millimeter und halbe Millimeter geteilt, der Teil mit dem grösseren Durchmesser ist je nachdem von 50° zu 50°, oder von 5° zu 5°, oder schliesslich von Grad zu Grad geteilt. In der Fig. 2 ist der in Millimeter und

[1]) In der Einleitung meiner citierten ausführlicheren Arbeit habe ich die Hauptgrundsätze der physikalischen Methodik im besonderen auseinandergesetzt. Ich habe folgenden Gedanken meines Lehrers Duhem entwickelt.

Eine physikalische Theorie ist eine mathematische Konstruktion, deren Eigenschaften sich in Sätzen darstellen lassen, welche annähernd den experimentellen Gesetzen gleichwertig sind, unter der Voraussetzung, dass man in passender Weise eine angenäherte Übereinstimmung zwischen den Elementen der mathematischen Konstruktion und den Versuchsdaten herstellt. Vergleiche P. Duhem, Quelques reflexions au sujet des théories physiques (Revue des questions scientifiques Janvier 1892). — Physique et Metaphysique (id. Juillet 1893). — Quelques réflexions au sujet de la physique expérimentale (id. Juillet 1894).

halbe Millimeter geteilte Stiel an seinem oberen Ende durch eine oder zwei Kammern abgeschlossen. Diese besondere Einrichtung gehört zu den Thermometern, welche oberhalb des Quecksilbers luftleer gemacht worden sind. In den anderen Instrumenten (Fig. 1) erfüllt ein trockenes Gas den oberen Teil des Stieles. Schliesslich tragen die Thermometer am unteren Teile des Stieles eine Kammer, deren Fassungsraum ungefähr 40° entspricht, für den Fall, dass man bei den Versuchen die Einstellung des Quecksilbers in der Röhre bestimmt, während man das Instrument auf einer Temperatur von 60°, die an einem Normalthermometer abgelesen wird, hält. In den anderen Fällen, wo man die Einstellung des Quecksilbers in schmelzendem Eise bestimmt, wird die untere Kammer fortgelassen.

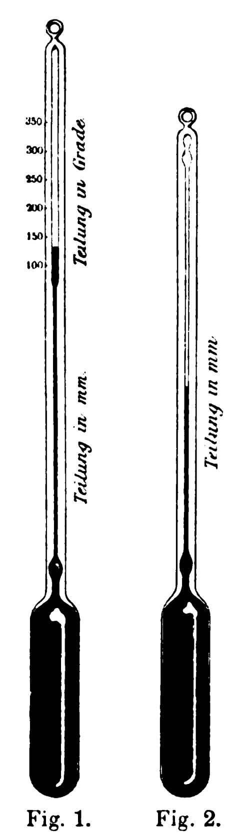


Fig. 1. Fig. 2.

Ich habe gesagt, dass in manchen Thermometern ein gut getrocknetes Gas auf das Quecksilber einen Binnendruck ausübte. Der Versuch hat mir gezeigt, dass die experimentellen Gesetze der Nullpunktsverschiebung sich ebenso gut mit gasgefüllten Thermometern, wie mit ausgepumpten bestätigen lassen. Wenn der Binnendruck den Wert von drei bis vier Atmosphären nicht überschreitet, so kann seine Wirkung den allgemeinen Sinn der Versuchsergebnisse nicht beeinflussen. Von diesen Thermometern sind die einen aus Krystall Guilbert-Martin, die anderen aus grünem Glase Guilbert-Martin. Bezüglich der dauernden Änderungen folgen diese beiden Glassorten denselben Gesetzen. Es giebt zwischen ihnen nur Unterschiede in der Grösse der Nullpunktsverschiebungen bei den verschiedenen Temperaturen.

Wärmebäder. Bei meinen Versuchen musste ich die Thermometer erhitzen auf:

100°
185°
310°
357°

Die Temperatur von 100° wurde durch siedendes Wasser bei Atmosphärendruck erhalten, ich bediente mich hierzu eines Apparates zur Bestimmung des 100°-Punktes. Ich musste indessen jedenfalls eine Vorsichtsmassregel ergreifen, welche auch auf die bei höheren Tempera-

turen angestellten Versuche ausgedehnt worden ist. Das untersuchte Thermometer muss, nachdem es die Temperatur von 100° erreicht hat, schnell wieder abgekühlt werden, man muss es also schnell aus dem Wärmebad herausziehen, und zwar geschieht dies sehr oft an einem Tage. Daher würde man beim Herausnehmen des nassen Thermometers Gefahr laufen, es zu zerbrechen; es ist also vorteilhaft, in den Wasserdampf ein unten geschlossenes Metallrohr einzusenken. In dieses Rohr, welches seinen Platz im Apparate für 100° beibehält, führt man das Thermometer zur Erhitzung ein.

Die Temperatur von 185° wurde durch siedendes, chemisch reines Anilin erhalten. Als Anilinbad wandte ich den Apparat in Fig. 3 an. Ein grosses, dickes Kupferrohr von 5—6 cm innerem Durchmesser war an dem einen Ende verschlossen, um das andere offene Ende wurde ein kupferner Kranz gelötet, welcher von vier oder fünf gleich weit voneinander abstehenden Löchern durchsetzt war. Das Gefäss ist durch einen Deckel *CD* geschlossen, auf welchen man eine Röhre *AB* gelötet oder mit Bolzen befestigt hat. Diese Röhre *AB* war am unteren Ende geschlossen und von einer zweiten Röhre umgeben, welche an ihrem unteren Ende offen, aber an ihrem oberen Ende geschlossen war, wie es Fig. 3 zeigt. Der Deckel *CD* ist auf dem anderen Teile des Apparates mit Bolzen befestigt. Um aber einen hermetischen Schluss zu bewirken, ist es gut, eine oder zwei Bleischeiben anzuwenden, welche man vorher mit Kitt aus Mennige überzogen hat, in welchen man klein geschnittene Hanffasern in sehr kleinen Stücken eingerührt hat. Nachdem die Bolzen festgeschraubt und dadurch die Bleischeiben ein wenig platt gedrückt sind, lässt man das Ganze 14 Tage trocknen. Diese so gedichtete Verbindung wird sehr hart und bleibt während mehrerer Wochen vollständig dicht.

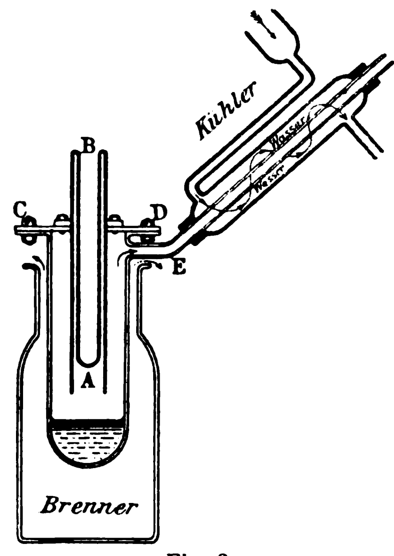


Fig. 3.

Schliesslich lötet man an die Seite des Apparates eine gebogene Röhre *E*, welche von einem Wasserkühler umgeben ist. Diese Röhre spielt die Rolle eines Rückflusskühlers.

Um diesen Apparat zu erhitzen, umgiebt man ihn mit einem Thonrohr, welches lang genug ist, so dass der Brenner darin Platz hat. Die Verbrennungsgase entweichen dann durch den oberen Teil des Rohres. Unter diesen Bedingungen flackert die Flamme des Brenners nicht, und das Sieden der Flüssigkeit findet regelmässiger statt.

Ich habe mich ähnlicher Wärmebäder auch für die anderen Temperaturen bedient.

Verfahren: Die Mehrzahl der Versuche bestand in Schwankungen, welche das Thermometer von einer Temperatur T_0 auf eine höhere Temperatur T_1 brachten und es nachher wieder auf die Temperatur T_0 zurückführten.

Nehmen wir an, es handle sich um Schwankungen zwischen den Temperaturen 60° und 185°. Man führt das Thermometer in das Rohr AB (Fig. 3) ein und befestigt es in einer bestimmten Stellung, ohne das Quecksilbergefäss den Boden A der Röhre berühren zu lassen. Um sicher zu sein, dass das Instrument die Temperatur von 185° richtig angenommen hat, muss man eine gewisse Zeit warten, welche zwischen 8—10 Minuten schwankt. Ich habe 10 Minuten im allgemeinen als die Zeit angenommen, welche das Thermometer bei der Temperatur von 185° zubringen musste. Am Ende dieser 10 Minuten wird das Thermometer schnell aus dem Wärmebad herausgezogen und schnell in der umgebenden Luft abgekühlt. Man wartet, bis das Thermometer eine Temperatur von ungefähr 60° erreicht hat, und senkt es dann wieder in das Wärmebad ein, indem man dafür sorgt, es wieder genau an dieselbe Stelle wie vorher bei der Erhitzung auf 185° zu bringen. Dies ist die von mir angewandte Methode, um eine Schwankung auszuführen.

Bei den soeben beschriebenen Versuchen untersuche ich den Gang des Punktes 60°, d. h. ich bestimme die verschiedenen Teilstriche des untersuchten Thermometers, welche einer und derselben an einem Normalthermometer gemessenen Temperatur von 60° entsprechen. Dieses Normalthermometer besteht aus grünem, bei 440° vorgewärmtem Glase, das nachher sehr langsam abgekühlt worden ist. Es ist in $^1/_{50}$-Grade geteilt, und sein Stiel ist sorgfältig kalibriert worden. Dieses Thermometer hat im Laufe einiger Monate eine Reihe von Veränderungen durchgemacht, welche bewirkt haben, dass seine Nullpunktsverschiebung kleiner als 0·005° monatlich war, wenn das Instrument auf Temperaturen von nicht über 70° gehalten wurde. Schliesslich habe ich in einer sehr grossen Zahl von Fällen die Nullpunktsverschiebung direkt gemessen.

Wenn ich den Gang des Punktes 60° untersuchte, so habe ich den Vergleich mit dem Normalthermometer in einem Bade der folgenden

Form ausgeführt. Dieses Bad besteht aus einem Parallelepipedon von Kupfer, dessen vorderer Teil durch eine mit Mennigekitt eingesetzte Glasscheibe gebildet wird. Der untere Teil taucht in ein geheiztes Ölbad ein. Ein mechanisch bewegter Rührer rührt die verschiedenen Schichten des Wassers in dem Gefässe um. Die Ablesungen wurden mit Hilfe eines Fernrohres gemacht. Beim Versuche wurde das Wasser des Bades auf eine Temperatur zwischen 60° und 61° (im allgemeinen 60·6°—60·4°) gebracht. Man senkt dann das Versuchsthermometer ein und lässt abkühlen, indem man für schnelles Umrühren Sorge trägt. Man kann so Ablesungen bei den Temperaturen 60·4° bis 60° und Bestimmungen des Punktes 60° mit einer grossen Genauigkeit vornehmen.

§ 3. Die aufsteigenden und absteigenden Linien. Die natürliche Zustandslinie.

Wir haben eben gesehen, dass das spezifische Volumen v einer Glasmasse eine der Veränderlichen ist, welche in die Definition der mathematischen Darstellung der Eigenschaften dieser Glasmasse mit eintritt.

Eine solche Masse stellt sich also als ein System dar, welches von der Veränderlichen v und einer gewissen Anzahl anderer abhängt. Wir wollen annehmen, dass diese anderen Veränderlichen, ausser v, sich auf eine einzige, nämlich auf die absolute Temperatur T, reduzieren lassen, und eine Glasmasse als ein System betrachten, welches dauernde Änderungen erleiden kann und nur von den Veränderlichen v und T abhängt.

Die theoretische Untersuchung eines solchen Systems ist bereits von Herrn Duhem in dieser Zeitschrift ausgeführt worden[1]).

Ich will jetzt hier nur einige Folgerungen dieser Theorie angeben und bitte den Leser bezüglich der Beweise und Darlegung der Grundannahmen auf die zitierte Abhandlung von Herrn Duhem zurückzugreifen.

1. Wir nehmen eine Menge Glas von der Masseneinheit. v sei ihr Volumen. Als Abscissen tragen wir die Temperaturen auf, bei welchen wir die Glasmasse erwärmt haben, und als Ordinaten die zugehörigen Volume v. Ein Punkt M dieser Ebene kann betrachtet werden als ein den Zustand der Glasmasse darstellender Punkt.

---

[1]) P. Duhem, Die dauernden Änderungen der Systeme, welche von einer einzigen normalen Veränderlichen abhängen (diese Zeitschr. **22**, 545. 1897).



Erhöhen wir die Temperatur vom Werte T_0 auf den Wert T_1, so dehnt das Glas sich aus. In der Ebene TOv geht der darstellende Punkt von M_0 aus (Fig. 4) und beschreibt eine Linie, welche von links nach rechts ansteigt, und welche die Ordinate T_1 in einem Punkte M_1 schneidet. Diese Bahn $M_0 M_1$ kann von dem darstellenden Punkte nur von links nach rechts durchlaufen werden, wir geben ihr den Namen aufsteigende Linie.

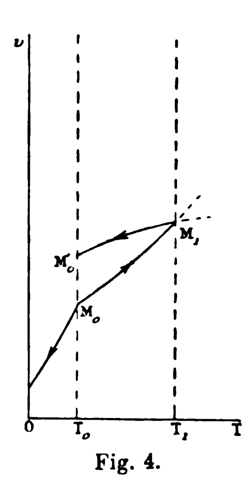


Fig. 4.

Wenn das Glas auf der Temperatur T_1 sich in dem durch den Punkt M_1 bezeichneten Zustande befindet, erniedrigen wir nun die Temperatur von T_1 auf T_0. Das Glas zieht sich zusammen, und der darstellende Punkt folgt der Linie $M_1 M_0'$, welche von $M_1 M_0$ verschieden ist. Diese Linie senkt sich von rechts nach links. Wir geben ihr den Namen absteigende Linie.

Wenn also ein Punkt der Ebene TOv gegeben ist, so verfolgt der darstellende Punkt des Zustandes einer Glasmasse nicht denselben Weg, wenn er durch diesen Punkt mit steigender Temperatur oder mit sinkender Temperatur geht. Diese beiden Wege bilden miteinander im allgemeinen einen gewissen Winkel.

Schliesslich kann der darstellende Punkt beim Durchgang durch jeden Punkt der Ebene nur zwei verschiedenen Wegen folgen. Mit anderen Worten, es geht durch jeden Punkt der Ebene TOv nur eine einzige aufsteigende und nur eine einzige absteigende Linie.

2. Wenn das Glas anfänglich bei der Temperatur T_0 in dem durch den Punkt M_0 dargestellten Zustande ist, führen wir eine Temperaturschwankung (T_0, T_1, T_0) aus. Der darstellende Punkt verfolgt den Weg $M_0 M_1 M_0'$. Das Segment $M_0 M_0'$ misst die dauernde Änderung des Volumens v. In der Fig. 4 ist dieses Segment positiv, die dauernde Änderung des Volumens v ist eine Vergrösserung des Volumens. Der Nullpunkt des aus diesem Glase gemachten Thermometers sinkt also.

Dem ist so, weil wir annehmen, dass die aufsteigende Linie $M_0 M_1$ und die absteigende Linie $M_1 M_0'$ sich zwischen T_0 und T_1 nicht schneiden, und dass ferner diese beiden Linien in ihrer Verlängerung über M_1 hinaus so gelegen sind, dass die aufsteigende Linie über die absteigende Linie gelangt.

Die aufsteigende und die absteigende Linie aber, welche sich im Punkte M_1 schneiden, können auch der Art sein, dass die aufsteigende Linie hier unter die absteigende Linie gerät, wenn man diese Linien über diesen Punkt hinaus verlängert. In diesem Falle (Fig. 5) schneidet schliesslich die während der Abkühlung von T_1 auf T_0 verfolgte absteigende Linie, wenn es keine Überkreuzung zwischen T_0 und T_1 giebt, die Ordinate T_0 in einem Punkte M_0', welcher unter M_0 liegt.

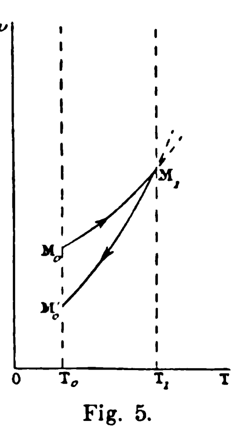


Fig. 5.

Das Segment $M_0 M_0'$, welches die dauernde Volumänderung infolge der Schwankung (T_0, T_1, T_0) misst, ist negativ. Der Nullpunkt eines aus dem untersuchten Glase gemachten Thermometers steigt.

Die Ebene TOv kann nun in zwei Gebiete geteilt werden. In dem einen Gebiete haben die aufsteigende und die absteigende Linie, welche durch einen Punkt gehen, die Anordnung wie im Punkte M_1 der Fig. 4. Im anderen Gebiete haben die aufsteigende und die absteigende Linie in jedem Punkte die Anordnung, welche sie im Punkte M_1 der Fig. 5 zeigen.

Diese beiden Gebiete sind durch eine Linie von der Eigenschaft getrennt, dass in jedem ihrer Punkte die aufsteigende und die absteigende Linie Tangenten einander sind. Diese Linie erhält den Namen natürliche Zustandslinie.

3. Die beiden Gebiete, welche wir soeben definiert haben, können verschiedene Lagen zur natürlichen Zustandslinie haben. Die Gesetze der dauernden Änderungen des Glases lassen sich gut darstellen, wenn man für diese Gebiete die folgende Lage annimmt.

Es sei in der Ebene TOv die Linie NN' die natürliche Zustandslinie und ferner die Ordinate T_0 gegeben. Auf dieser Ordinate nehmen wir zwei Punkte: den einen M unterhalb der Linie NN', den anderen M' oberhalb derselben. Im Punkte M liegen die aufsteigende und die absteigende Linie so zu einander, wie im Punkte M_1 der Fig. 4, im Punkte M' dagegen ist die Lage dieser beiden Linien so wie im Punkte M_1 der Fig. 5.

4. Die Verteilung der Gebiete in der Ebene TOv führt auf eine wichtige Eigenschaft der natürlichen Zustandslinie. Wir betrachten in der Ebene TOv die natürliche Zustandslinie NN' und eine Ordinate $N_1 T_1$, welche sie in N_1 schneidet (Figur 7). Es sei M_1 die Lage des Punktes, welcher in einem gegebenen Augenblicke den Zustand des

Glases bei der Temperatur T_1 darstellt. Wir lassen die Temperatur um kleine Beträge um den Wert T_1 herumschwanken. Der darstellende Punkt geht von M_1 aus und beschreibt sehr kleine aufsteigende und absteigende Linien: $M_1\, m_1$, $m_1\, m_1'$, $m_1'\, m_1''$ etc. . . ., welche $N_1\, T_1$ in Punkten schneiden, welche dem Punkte N_1 der natürlichen Zustandslinie immer näher und näher liegen.

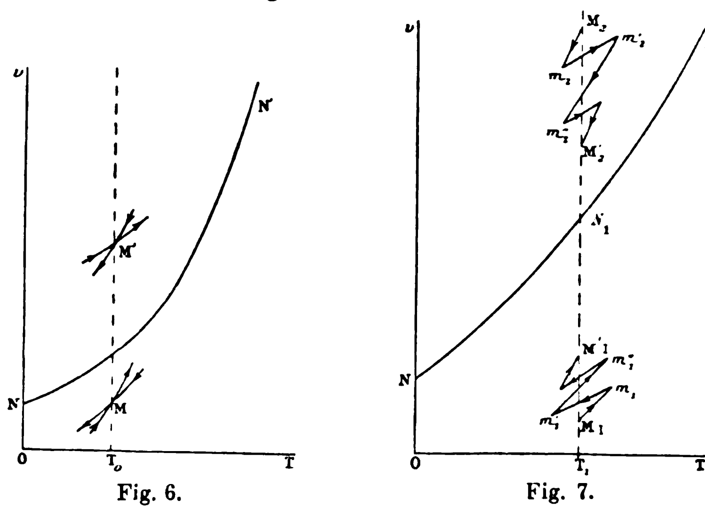


Fig. 6. Fig. 7.

Ein solcher Punkt wird schliesslich mit dem Punkte N_1 am Ende einer genügend grossen Anzahl von Schwankungen zusammenfallen. Wir nehmen jetzt die Glasmasse in einem Zustande, welcher durch den Punkt M_2 oberhalb der natürlichen Zustandslinie dargestellt wird. Wenn wir nun die Temperatur um kleine Beträge um den Wert T_1 herum schwanken lassen, so sehen wir ebenso, dass der darstellende Punkt in den Bahnen $M_2\, m_2\, m_2'\, m_2''$ . . . . etc. schwankt und auch schliesslich nach dem Punkte N_1 hinstrebt.

Der durch den Punkt N_1 dargestellte natürliche Zustand ist also der Grenzzustand, welchem eine Glasmasse zustrebt, wenn ihre Temperatur innerhalb kleiner Beträge um den Wert T_1 herumschwankt, welcher dem Punkte N_1 entspricht.

§ 4. Der geschlossene Kreisprozess.

Wenn eine und dieselbe aufsteigende Linie eine und dieselbe absteigende Linie in zwei Punkten schneidet, so bildet die Gesamtheit dieser beiden Linien einen geschlossenen Kreisprozess (Fig. 8).

Von den beiden Spitzen eines geschlossenen Kreispro-

zesses liegt die eine oberhalb und die andere unterhalb der natürlichen Zustandslinie.

In der That haben im Punkte S_0 der Fig. 8 die aufsteigende und die absteigende Linie dieselbe Lage wie im Punkte M' der Fig. 6, und im Punkte S_1 sind diese Linien so wie im Punkte M der Fig. 6 angeordnet.

In der Fig. 8 ist der Kreisprozess als linksläufig angenommen. Wenn er rechtsläufig ist (Fig. 9), so liegt der Punkt S_0 unterhalb der natürlichen Zustandslinie und der Punkt S_1 oberhalb derselben.

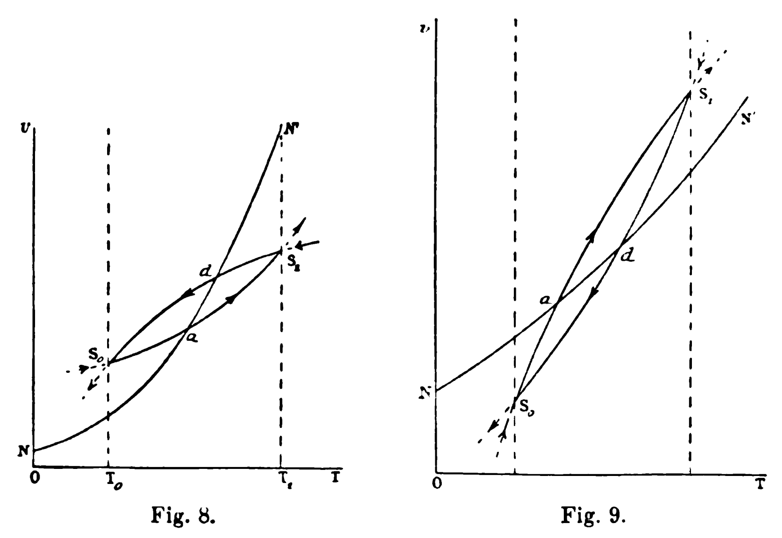


Fig. 8. Fig. 9.

Um in jedem Falle die genaue Lage des geschlossenen Kreisprozesses zu bestimmen, ist es also von Wichtigkeit zu wissen, in welchem Sinne dieser Kreisprozess von dem darstellenden Punkte beschrieben wird. Eine passende Ausdehnung des Satzes von Clausius auf die nicht umkehrbaren Änderungen führt in diesem Falle zu folgenden Schlüssen:

1. Die natürliche Zustandslinie NN' steigt von links nach rechts an.

2. Jeder geschlossene Kreisprozess ist linksläufig.

Wir kommen jetzt auf eine wichtige Eigenschaft des Kreisprozesses.

Wir wollen eine Reihe von Schwankungen der Temperatur einer Glasmasse zwischen den Grenzen T_0 und T_1 ausführen und die der Temperatur T_0 entsprechenden spezifischen Volume messen. Die Untersuchung der Bahn des darstellenden Punktes während dieser Schwankungen wird uns zeigen, auf welche Weise diese verschiedenen Werte des spezifischen Volumens v hintereinander geordnet sind.

Der Anfangszustand der Glasmasse sei durch den Punkt A_0 (Fig. 10) dargestellt. Während der ersten Schwankung (T_0, T_1, T_0) verfolgt der darstellende Punkt den Weg $A_0 A_1 B_0$, die absteigende Linie liegt vollständig unterhalb der aufsteigenden Linie, und diese beiden Linien liegen in ihrem ganzen Verlaufe oberhalb der natürlichen Zustandslinie. Das Glas hat eine dauernde Volumverminderung erfahren.

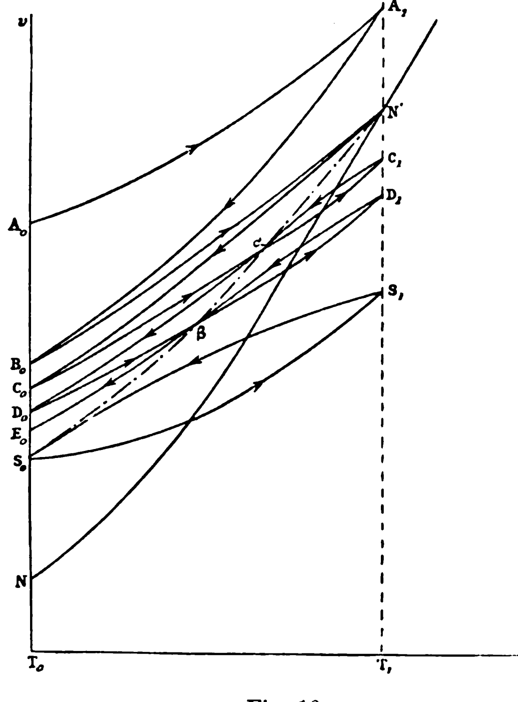


Fig. 10.

Bei einer zweiten Schwankung verfolgt der darstellende Punkt den Weg $B_0 N' C_0$, die aufsteigende und die absteigende Linie haben dieselbe Anordnung wie bei der ersten Schwankung, sie sind aber im Punkte N' Tangenten aneinander.

Eine dritte Schwankung (T_0, T_1, T_0) lässt den darstellenden Punkt die Bahn $C_0 \alpha C_1$ (aufsteigende), $C_1 \alpha D_0$ (absteigende Linie) beschreiben. Diese Bahn zeigt die Eigentümlichkeit, dass die absteigende Linie $C_1 \alpha D_0$ die aufsteigende $C_0 \alpha C_1$ in einem Punkte α schneidet, dessen Abscisse zwischen T_0 und T_1 liegt. Der darstellende Punkt durchläuft also einen linksläufigen geschlossenen Kreisprozess, dessen Spitzen α und C_1 sind. Das ist in allen den Fällen so, wo die von dem darstellenden Punkte beschriebene Bahn zum Teil in dem Gebiete über der natürlichen Zustandslinie und zum anderen Teile in dem Gebiete unter dieser Linie liegt. Im übrigen erzeugt bezüglich der dauernden Änderungen des Glasvolumens diese dritte Schwankung gerade so wie die vorangehenden eine Volumverminderung.

Bei den folgenden Schwankungen befindet sich ein Teil der Bahn des darstellenden Punktes oberhalb von NN', ein anderer Teil unterhalb. Der darstellende Punkt beschreibt in einem Teile seines

Verlaufes einen linksläufigen geschlossenen Kreisprozess. Eine der Spitzen dieses Kreisprozesses liegt auf der Ordinate T_1. Die andere nähert sich der Ordinate T_0 in dem Masse, wie die Anzahl der Schwankungen zunimmt. Anderseits ist der Ort der zweiten Spitzen $\alpha, \beta, \ldots$ eine Linie, welche vollständig zur Linken von NN' liegt, welche die Kreisprozesse $\alpha C_1, \beta D_1, \ldots$ zur Rechten lässt, und welche schliesslich die Ordinate T_1 im Punkte N' schneidet, so dass man diesen Punkt als einen unendlich kleinen Kreisprozess betrachten kann. Diese Linie $N'\alpha\beta$ schneidet die Ordinate T_0 im Punkte S_0. Also macht der Kreisprozess $S_0 S_1$ einen Teil der Bahn aus, welche der darstellende Punkt des Glaszustandes während einer Schwankung (T_0, T_1, T_0) beschreibt.

Wenn man also eine Glasmasse zwischen zwei Grenztemperaturen schwanken lässt, so verfolgt der darstellende Punkt eine aus aufsteigenden und absteigenden Linien gebildete Bahn, welche am Ende einer passenden Anzahl von Schwankungen mit einem geschlossenen Kreisprozesse zusammenfällt, dessen Spitzen auf den Ordinaten dieser beiden Grenztemperaturen liegen.

Die Prüfung der Fig. 10 führt uns noch zu folgenden Schlüssen:

1. Da die darstellenden Punkte $A_0, B_0, C_0, \ldots$ auf der Ordinate T_0 der Reihe nach immer tiefer und tiefer liegen, so steigt der Nullpunkt eines aus dem untersuchten Glase gemachten Thermometers beständig während der Schwankungen.

2. Die darstellenden Punkte $A_0, B_0, C_0, \ldots$ nähern sich dem Punkte S_0 unendlich nahe. Der Nullpunkt eines aus dem untersuchten Glase gemachten Thermometers strebt einem Grenzwerte zu. Die aufeinanderfolgenden Erhöhungen des Nullpunktes bei den verschiedenen Schwankungen werden schliesslich Null.

(Über die experimentellen Bestätigungen dieser Sätze vgl. meine Arbeit S. 71—74.)

§ 5. Einfluss der Temperaturschwankungen auf die Nullpunktsverschiebung der Thermometer.

Wir nehmen eine Glasmasse bei der Temperatur T_1 im Zustande M_1 und denken uns die Temperatur streng konstant gehalten. Das System muss nach der obigen Theorie in einem unveränderten Zustande, nämlich im Zustande M_1, bleiben.

Nun überlassen wir aber ein Thermometer eine gewisse Zeitlang

einer der nur praktisch konstanten Temperaturen, wie wir sie im Laboratorium herstellen können. Der Versuch zeigt folgende Ergebnisse:

1. Der Nullpunkt des Thermometers steigt. Dieses zuerst ziemlich schnelle Ansteigen wird immer langsamer, in dem Masse, als die Dauer des Verbleibens bei der Versuchstemperatur zunimmt.

2. Dieses Ansteigen des Nullpunktes ist um so schneller und um so grösser, je höher die gegebene Temperatur selbst ist.

(Vgl. die experimentellen Bestätigungen dieser beiden Sätze auf S. 74—76 meiner erwähnten Arbeit.)

Nach der vorstehenden Theorie findet eine solche Umwandlung nur statt infolge der Existenz von unvermeidlichen Schwankungen der konstanten Temperaturen unserer Laboratorien.

Anderseits aber nähert sich die Nullpunktsverschiebung durch die oben angegebenen experimentellen Eigentümlichkeiten gewissen chemischen Umwandlungen, bei deren Verlauf der Einfluss der Zeit nicht geleugnet werden kann. Ich will z. B. die klassischen Versuche von Berthelot und Pean de Saint Gilles über die Geschwindigkeit der Esterbildung anführen.

Hiervon stammt die von Sydney Young[1]) ausgesprochene Idee einer Geschwindigkeit der Nullpunktsverschiebung bei Thermometern, welche eine Funktion des Glaszustandes und der Temperatur sei.

Der Versuch aber wird uns dazu veranlassen, diese Idee zu verwerfen. Die Nullpunktsverschiebung hängt wesentlich ab von der Regulierung des Wärmebades, in welchem das Thermometer gehalten wird.

Hierzu genügt es, folgende Versuchsreihe auszuführen:

Erster Versuch: Wir nehmen ein Thermometer, und es sei n_0 die Ablesung, welche einer an einem Normalthermometer gemessenen Temperatur T_0 entspricht.

Wir erwärmen das Instrument auf eine Temperatur T_1, welche höher als T_0 ist und als streng konstant betrachtet wird. Wir lassen es bei dieser Temperatur eine Zeit τ vom Augenblicke t_0 an bis zum Augenblicke $t_0 + \tau$. Schliesslich kühlen wir das Thermometer wieder auf T_0 ab und bezeichnen mit n_0' die Ablesung, welche neuerdings dieser Temperatur entspricht.

Wir wollen einmal die Hypothese von Sydney Young annehmen und zugeben, dass es im Augenblicke t eine Verschiebungsgeschwindigkeit des

---

[1]) Nature **41**, 152. 271. 488 (1890).



Nullpunktes gebe, welche eine Funktion der vorhandenen Temperatur T des Thermometers und eine Funktion der Ablesung n am Thermometer im Augenblicke t ist, d. h. wir nehmen folgende Gleichung an:

$$\frac{dn}{dt} = f(n, T). \tag{3}$$

Daher ist die Differenz:

$$n_0' - n_0$$

der Thermometerangaben, welche der Temperatur T_0 im vorstehenden Versuche entsprechen, gegeben durch die Gleichung:

$$n_0' - n_0 = \int_{t_0}^{t_0+\tau} f(n, T)\,dt. \tag{4}$$

Für ein und dasselbe Thermometer, welches auf einer und derselben Temperatur T gehalten wird, wird die Geschwindigkeit der Nullpunktsverschiebung kleiner, wenn die Zeit des Verbleibens bei dieser Temperatur grösser wird, d. h. sie wird immer kleiner und kleiner in dem Masse, als der Nullpunkt steigt. Anderseits wächst die Geschwindigkeit der Nullpunktsverschiebung für ein und dasselbe Thermometer und für eine und dieselbe Zeitdauer des Verbleibens bei der Temperatur T mit dieser Temperatur T.

Man hat also die Ungleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f(n, T)}{\partial T} > 0 \\ \frac{\partial f(n, T)}{\partial n} < 0 \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Zweiter Versuch: Bei einem zweiten Versuche, welcher auf den soeben beschriebenen folgt, wird das Thermometer ebenfalls noch von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T_1 erhitzt. Aber während der Zeit τ des Verbleibens dieses Instrumentes bei der oberen Temperatur lässt man diese Temperatur vom Werte T_1 bis zum Werte $T_1 - a$ schwanken. Schliesslich kühlt man das Thermometer wieder auf die Temperatur T_0 ab. Wir bezeichnen mit n_0'' die neue Angabe des Instrumentes.

Wenn die Nullpunktsverschiebung unabhängig von der Regulierung des Wärmebades ist, so haben wir zwischen n_0' und n_0'' eine der Gleichung (4) analoge Beziehung, d. h.:

$$n_0'' - n_0' = \int_{t_0+\tau}^{t_0+2\tau} f(n, T)\,dt. \tag{6}$$



Wiederholen wir abwechselnd die beiden vorstehenden Versuche, so haben wir eine Reihe von Gleichungen, welche den Gleichungen (4 u. 6) analog sind.

Vergleichen wir das zweite Glied der Gleichung (6), welche einem Versuche mit gerader Nummer entspricht, mit dem zweiten Gliede der Gleichung (4), welche einem Versuche mit ungerader Nummer entspricht. Beim zweiten Versuche muss die Geschwindigkeit der Nullpunktsverschiebung in jedem Augenblicke der Erhitzungsdauer τ kleiner sein als die Geschwindigkeit der Nullpunktsverschiebung im entsprechenden Augenblicke des ersten Versuches. In der That ist beim ersten Versuch die Temperatur, auf welcher sich das Thermometer bebefindet, beständig gleich T_1, während sie beim zweiten Versuche beständig niedriger ist. Anderseits ist die zweite Erhitzung später als die erste. Also hat man nach den Ungleichungen (5)

$$n_0'' - n_0' < n_0' - n_0. \tag{7}$$

Wenn die dauernden Änderungen in die Klasse derjenigen gehören, welche bei einer bestimmtem Temperatur vor sich gehen können mit einer Geschwindigkeit, welche nur Funktion des Systemzustandes ist, so giebt ein bei oberer **schwankender** Temperatur ausgeführter Versuch eine **kleinere** Nullpunktsverschiebung, als man beobachtet in dem **unmittelbar vorangehenden** Versuche bei oberer **konstanter** Temperatur.

Nun bestätigt aber die Erfahrung im allgemeinen diesen Satz nicht. Man beobachtet im Gegenteil, dass der bei oberer **schwankender** Temperatur ausgeführte Versuch eine grössere Nullpunktsverschiebung giebt, als man beobachtet **bei dem ihm unmittelbar vorangehenden** Versuche bei oberer **konstanter** Temperatur.

(Vergl. die experimentelle Bestätigung dieses letzten Satzes in meiner citierten Arbeit Seite 83.)

Die Hypothese von Sydney Young muss also verworfen werden. Man hat nicht das Recht, von einer Umwandlungsgeschwindigkeit zu sprechen, wenn es sich um die dauernden Änderungen des Glases handelt.

Indessen bringt die Untersuchung der Nullpunktsverschiebung der Thermometer gewisse Thatsachen zu Tage, welche Herrn Sydney Young Recht zu geben scheinen. Wenn man sich für die oben angegebenen Versuche neuer Thermometer bedient, so gelangt man zuerst zu Ergebnissen, welche mit der Ungleichung (7) übereinstimmen. Später aber sieht man in dem Masse, als die Zahl der Versuche sich vermehrt, sich auch den Sinn der Erscheinung umkehren.

Gehen wir von der Theorie eines Systemes aus, welches zu dauernden Änderungen fähig ist und von einer einzigen Veränderlichen ausser der Temperatur abhängt, so können wir diese Erscheinung vollständig analysieren.

Wir bezeichnen mit v das spezifische Volumen des Glases und mit T seine absolute Temperatur.

Wir nehmen zwei bestimmte Temperaturen T_0 und T_1, wovon T_0 niedriger als T_1 ist. Wir gehen von der Temperatur T_0 mit einem Werte v_0 für v aus und bringen das Thermometer auf die Temperatur T_1. Wir halten es bei derselben eine bestimmte Zeit t und bringen es dann wieder auf die Temperatur T_0. Das Volumen hat jetzt einen von v_0 verschiedenen Wert v_1. Die Differenz $(v_0 - v_1)$ hat nicht immer denselben Wert, je nachdem die Temperatur T_1 während der Zeit t streng konstant gehalten worden ist oder im Gegenteil kleine Schwankungen erfahren hat.

Wir wollen zunächst sehen, was geschieht, wenn die Temperatur T_1 streng konstant während der Zeit t gehalten wird. Der darstellende Punkt des Systemzustandes geht vom Punkte $M_0(T_0, v_0)$ (Fig. 11) aus und folgt einer aufsteigenden Linie, welche ihn nach A führt, dann einer absteigenden Linie, welche ihn nach $M_1(T_0, v_1)$ führt. Wenn die Temperaturen T_0 und T_1 ein für allemal gegeben sind, so ist diese Bahn bestimmt, wenn der Punkt M_0 bestimmt ist. $(v_0 - v_1)$ ist also eine wohlbestimmte Funktion $I(v_0)$ der Veränderlichen v_0.

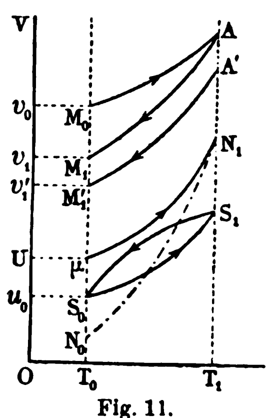


Fig. 11.

Betreffs dieser Funktion geben uns Theorie und Erfahrung folgende Aufschlüsse:

1. $I(v_0)$ ist positiv, solange v_0 grösser als u_0 ist.

u_0 ist die Ordinate der unteren Spitze S_0 des geschlossenen Kreisprozesses $S_0 S_1$, welchen das System zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 beschreiben kann.

2. $I(v_0)$ ist eine mit v_0 wachsende Funktion von v_0.

3. $I(v_0)$ strebt dem Werte Null zu, wenn v_0 dem Werte u_0 zustrebt.

Meine Versuche über die Nullpunktsverschiebung der Thermometer gestatten mir noch die folgenden Sätze hinzuzufügen.

Erster Satz: Für ein neues Thermometer ist v_0 sehr merklich grösser als u_0.

Nehmen wir ein Thermometer, welches frisch vom Glasbläser kommt und noch keine merkliche thermische Änderung seit seiner Anfertigung erfahren hat, lassen wir dieses Instrument zwischen zwei Temperaturen T_0 und T_1 schwanken, und bestimmen wir die Angaben Θ, welche der Temperatur T_0 entsprechen, so finden wir in der That, dass die Werte von Θ zunehmen, und dass die Summe der Änderungen der Θ-Werte einen grossen Betrag hat. Das Volumen des Thermometergefässes nimmt also ab und strebt seinem Grenzwerte zu.

(Über die experimentellen Bestätigungen vergleiche meine Arbeit Seite 86.)

Zweiter Satz: Für die anfänglichen Werte von v_0 ändert sich $I(v_0)$ sehr schnell mit v_0, dann nimmt diese Schnelligkeit ab, und die Änderung wird sehr langsam. In anderen Worten: Der Wert von $\frac{dI(v_0)}{dv_0}$, welcher für ein neues Thermometer gross ist, nimmt ab und wird schliesslich Null, wenn v_0 dem Werte u_0 zustrebt.

(Über die experimentellen Bestätigungen vergleiche meine Arbeit Seite 86 und 87.)

Wir wollen jetzt einmal annehmen, dass die Temperatur T_1, anstatt während der Zeit t konstant gehalten zu werden, während dieser Zeit n Schwankungen von der Amplitude a erfahre. Der darstellende Punkt des Systemzustandes (Fig. 11) verschiebt sich, nachdem er nach A gelangt ist, infolge dieser Schwankungen auf der Geraden $T_1 A$ bis zum Punkte A'. Darauf beschreibt der darstellende Punkt nicht mehr die absteigende Linie AM_1, sondern die absteigende Linie $A'M_1'$. v_1' ist der schliessliche Wert des Volumens. Die Bahn $M_0 A A' M_1'$ ist vollständig bestimmt, wenn man die Veränderlichen v_0, n, a kennt, da die beiden Temperaturen T_0 und T_1 ein für allemal gegeben sind.

Man kann also setzen:

$$v_1 - v_1' = \Theta(v_0, n, a). \tag{8}$$

Wir wollen zusehen, wie sich $\Theta(v_0, n, a)$ ändert.

Es sei $N_0 N_1$ die natürliche Zustandslinie.

Wenn der Punkt A über dem Punkte N_1 liegt, so liegt der Punkt A' unterhalb des Punktes A. Das Umgekehrte hat statt, wenn der Punkt A unterhalb des Punktes N_1 liegt. Wenn schliesslich der Punkt A mit dem Punkte N_1 zusammenfällt, so fällt auch der Punkt A' mit dem Punkte A zusammen. Für einen gegebenen Punkt A ist die Länge AA' um so grösser, je grösser n und a sind.



Unter dieser Voraussetzung sei μN_1 die aufsteigende Linie, welche durch den Punkt N_1 geht. U sei die Ordinate des Punktes μ.

Wenn v_0 grösser ist als U, so ist $\Theta(v_0, n, a)$ positiv.

Wenn v_0 kleiner ist als U, so ist $\Theta(v_0, n, a)$ negativ.

Der absolute Wert von $\Theta(v_0, n, a)$ strebt dem Werte Null zu, wenn v_0 dem Werte U zustrebt: Dies ist oben durch die Erfahrung bewiesen worden.

Schliesslich ist der absolute Wert von $\Theta(v_0, n, a)$ eine mit n und a wachsende Funktion von n und a.

Um weiter zu gehen, wollen wir folgende Annahme machen:

Wir nehmen an, dass $\frac{dI(v_0)}{dv}$ schon einen sehr kleinen absoluten Wert bei Werten von v_0 hat, welche U noch merklich übertreffen.

Wenn man also von der Temperatur T_0 und dem Volumen v_0 ausgehend das Thermometer auf die Temperatur T_1 bringt, welche man dann n Schwankungen von der Amplitude a aussetzt, und wenn man dann schliesslich das Thermometer wieder auf die Temperatur T_0 zurückbringt, so langt es bei dieser mit dem Volumen v_1' wieder an, und man hat:

$$v_0 - v_1' = \overline{M_0 M_1'} = \overline{M_0 M_1} + M_1 M_1' = I(v_0) + \Theta(v_0, n, a) \quad (9)$$

Wir denken uns nun zwei identische Thermometer genommen mit dem spezifischen Volumen v_0 bei der Temperatur T_0. Man erhitzt sie alle beide auf die Temperatur T_1 und lässt sie bei derselben eine Zeitdauer t. Für das erste Thermometer hält man die Temperatur T_1 während dieser Zeit konstant, während man dem zweiten n Schwankungen mit der Amplitude a erteilt. Dann bringt man beide Thermometer wieder auf die Temperatur T_0 zurück. Das erste Thermometer hat jetzt ein schliessliches Volumen v_1 und das zweite ein schliessliches Volumen v_1'. Man hat:

$$v_1 - v_1' = \Theta(v_0, n, a). \quad (10)$$

Wenn also v_0 den Wert U übersteigt, so ist v_1' kleiner als v_1, und zwar um einen um so grösseren Betrag, je grösser die Anzahl n der Schwankungen und ihre Amplitude a ist.

Dieses Verfahren, welches so einfach erscheint, um den Einfluss der Temperaturschwankungen auf die Nullpunktsverschiebung des Thermometers darzulegen, ist illusorisch infolge der Unmöglichkeit, zwei wirklich identische Thermometer zu erhalten.

Man nehme nun ein einziges Thermometer und wiederhole an diesem die soeben beschriebene Operation eine grosse Anzahl von Malen. Man erteile aber der Temperatur T_1 bei jeder Operation von gerader



Nummer während der Zeit t n Schwankungen von der Amplitude a. Bei jeder Operation von ungerader Nummer dagegen halte man die Temperatur T_1 während der Zeit t konstant.

Es seien v_0 das anfängliche spezifische Volumen und $v_1, v_2 \ldots\ldots, v_{2n-2}, v_{2n-1}, v_{2n}, \ldots\ldots$ die spezifischen Volumina bei der Temperatur T_0 nach $1, 2, \ldots\ldots, 2n-2, 2n-1, 2n$ Operationen.

Wir setzen:
$$\Delta_{2n-1} = v_{2n-2} - v_{2n-1}$$
$$\Delta_{2n} = v_{2n-1} - v_{2n}\,.$$

Wir werden haben:
$$\Delta_{2n-1} = I(v_{2n-2}) \qquad (11)$$
$$\Delta_{2n} = I(v_{2n-1}) + \Theta(v_{2n-1}) \qquad (12)$$

Wir haben also:
$$\Delta_{2n} - \Delta_{2n-1} = \Theta(v_{2n-1}) + I(v_{2n-1}) - I(v_{2n-2})\,.$$

Bezeichnen wir mit ψ einen Wert zwischen v_{2n-2} und v_{2n-1}, so erhalten wir:
$$I(v_{2n-1}) = I\left[v_{2n-2} + (v_{2n-1} - v_{2n-2})\right] = I(v_{2n-2}) - \Delta_{2n-1} \cdot \frac{dI(\psi)}{d\psi}$$
und folglich:
$$\Delta_{2n} - \Delta_{2n-1} = \Theta(v_{2n-1}) - \Delta_{2n-1} \frac{dI(\psi)}{d\psi}$$
$$= \Theta(v_{2n-1}) - I(v_{2n-2}) \frac{dI(\psi)}{d\psi}\,.$$

Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Das Thermometer ist neu:

In diesem Falle hat $\frac{dI(\psi)}{d\psi}$ einen grossen Wert.

Das zweite Glied der vorstehenden Gleichung kann also das Vorzeichen von:
$$-\Delta_{2n-1} \frac{dI(\psi)}{d\psi}\,,$$
haben, also das Zeichen Minus. Hieraus folgt die Ungleichung:
$$\Delta_{2n} - \Delta_{2n-1} < 0. \qquad (13)$$

Die dauernde Änderung Δ_{2n}, welche durch ein Verweilen bei der **schwankenden** Temperatur T_1 erzeugt wird, kann **kleiner** sein als die dauernde Änderung Δ_{2n-1}, welche durch ein **früheres** Verweilen auf der **konstanten** Temperatur T_1 hervorgebracht worden ist.

2. Das Thermometer ist nicht neu:

Wenn bei einer Reihe von Operationen das spezifische Volumen beständig abnimmt, so kommt schliesslich ein Zeitpunkt, wo $\frac{dI(\psi)}{d\psi}$ sehr

kleine Werte annimmt, während r_{2n-1} merklich grösser als U ist, und $\Theta(_{2n-1})$ nicht einen sehr kleinen Wert hat. Man hat daher:

$$\Delta_{2n} - \Delta_{2n-1} > 0 \qquad (14)$$

Die dauernde Änderung Δ_{2n}, welche durch ein Verweilen bei der **schwankenden** Temperatur T_1 während der Zeit t hervorgebracht wird, ist grösser, als die Änderung Δ_{2n-1}, welche **unmittelbar vorher** durch ein Verweilen während der ebenso langen Zeit t bei der **konstanten** Temperatur T_1 erzeugt worden ist.

Diese Ungleichung, welche zu der bei stets konstant gehaltener Temperatur T_1 gültigen Ungleichung (13) invers ist, macht die Rolle der Temperaturschwankungen offenbar.

Wir werden jetzt sehen, dass der Versuch diese Angaben der Theorie genau bestätigt.

Um regelmässige Temperaturschwankungen hervorzubringen, habe ich folgende Methode benutzt.

Es sei die physikalisch konstante Temperatur T_1 die Temperatur des Dampfes einer siedenden Flüssigkeit z. B. von Quecksilber. Man erhält diese Flüssigkeit bei ihrer Siedetemperatur mit Hilfe von zwei Gasbrennern G_1 und G_2, während der Brenner G_1 viel stärker heizt als der andere. In regelmässigen Zeiträumen löscht man den Brenner G_1 aus und zündet ihn wieder an, während der andere Brenner G_2 beständig brennt. Während der Brenner G_1 ausgelöscht ist, fällt die Temperatur unter die Siedetemperatur T_1 um eine gewisse Zahl von Graden, welche von der Dauer der Auslöschung und von den Abkühlungsbedingungen des benützten Wärmebades abhängt. Wenn sich der Brenner G_1 wieder entzündet, so steigt die Temperatur wieder, und man kann es durch passende Vorversuche so einrichten, dass sich die Temperatur wieder bis auf den Wert T_1 erhebt und hier eine ziemlich kurze Zeit bleibt, ehe sie wieder sinkt. Indem man den Gasbrenner G_1 in regelmässigen Zeiträumen schliesst und öffnet, erhält man recht regelmässige Schwankungen in der Temperatur des Dampfes der siedenden Flüssigkeit.

Damit der Versuch gelingt, ist es notwendig, dass die siedende Flüssigkeit ein guter Wärmeleiter sei und genügend regelmässig kocht. Das Quecksilber erfüllt diese Bedingungen, und ich habe auch mit ihm die besten Ergebnisse bekommen. Man könnte auch Wasser anwenden, aber bei der Temperatur von 100° werden die dauernden Änderungen bald zu klein, als dass man aus den erhaltenen Ergebnissen einen genügenden experimentellen Beweis ableiten könnte. Ich habe

auch Diphenylamin, Amylbenzoat (260°) und Schwefel versucht. Aber das Sieden dieser Flüssigkeiten ist ziemlich unregelmässig und wird es noch mehr bei abwechselnder Erhitzung und Abkühlung. Es treten zwar auch Schwankungen in der Temperatur ihrer Dämpfe ein, aber dieselben konnten niemals regelmässig gemacht werden. Ausserdem kann die Siedetemperatur beim Schwefel (440°) nicht als eine physikalisch konstante betrachtet werden. Sie schwankt merklich und beständig, und folglich kann sie nicht zu dem von uns geplanten experimentellen Beweise angewandt werden.

Schliesslich muss man auch bei dem Versuche mit Quecksilber das eiserne Wärmebad, in welchem diese Flüssigkeit kocht, gegen die unregelmässige Abkühlung durch Luftströmungen schützen. Es ist daher angebracht, das Wärmebad mit einem Thonrohr zu umgeben, welches zugleich das Flackern der Brennerflammen verhindert. Ich habe schon oben diese besondere Einrichtung meiner Wärmebäder für hohe Temperaturen beschrieben.

Das Öffnen und Schliessen des Gasbrenners G_1 geschieht automatisch mittels des folgenden Apparates:

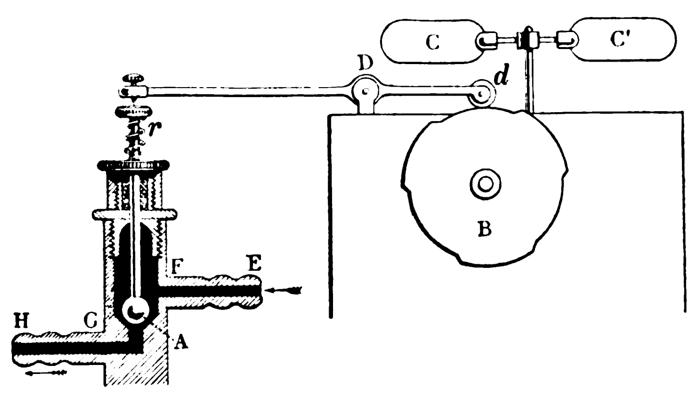


Fig. 12.

Ein Rohr *EFGH*, durch welches der Gasstrom geht, kann durch ein Ventil *A* geschlossen werden. Dieses letztere wird mittels eines Stieles und einer Spiralfeder *r* von einem Hebelarme *D* regiert. Das eine Ende *d* dieses Hebels ruht[1]) auf einem Zahnrad mit sechs Abteilungen, welches durch ein Uhrwerk bewegt wird. Die Umlaufszeit

[1]) Es ist gut, das Ende *d* des Hebels *D* mit einem kleinen Rädchen zu versehen. Die Reibung auf dem Zahnrad ist dadurch kleiner und die Bewegung regelmässiger.

dieses Zahnrades und folglich auch die Öffnungs- oder Schliessungsdauer des Gasbrenners kann mit Hilfe der Flügel C und C' reguliert werden.

Mittels dieses Apparates erlischt der Brenner G_1 nur langsam, er entzündet sich wieder an dem[1]) Hilfsbrenner G_2. Infolge dieser langsamen Auslöschung kommt es aber oft vor, dass die gewöhnlichen Gasbrenner durchschlagen. Nach vielen fruchtlosen Versuchen erreichte ich vorzügliche Ergebnisse mit Fletcher-Brennern mit doppeltem Metalldrahtnetz.

Nach dieser Beschreibung meines Verfahrens will ich nun die Ergebnisse der Versuche mitteilen.

Nach der soeben beschriebenen Methode nehmen wir ein Thermometer und lassen es folgende Operationen der Reihe nach durchmachen.

Operationen von ungerader Nummer:

Θ_0 sei die Angabe des Thermometers, welche der an einem Normalinstrumente abgelesenen Temperatur T_0 entspricht. Man bringt das Thermometer auf die Temperatur T_1, welche man konstant hält, und lässt es eine Zeit t lang bei derselben. Man führt es dann wieder auf die Temperatur T_0 zurück. Das Thermometer zeigt jetzt Θ_1.

Operationen von gerader Nummer:

Eine Operation von gerader Nummer ist identisch in Bezug auf die Temperatur T_0 und auf die Erhitzungsdauer t mit einer Operation von ungerader Nummer, welche ihr unmittelbar vorangeht. Aber die Temperatur T_1 ist nicht konstant, sondern macht n Schwankungen zwischen den Temperaturen T_1 und $T_1 - a$.

Es sei Θ_0 die anfängliche Ablesung an dem untersuchten Thermometer, $\Theta_1, \Theta_2, \ldots . \Theta_{2n-1}, \Theta_{2n}$ seien die Ablesungen, welche der Temperatur T_0 nach $1, 2, \ldots . 2n-1, 2n$ Operationen entsprechen.

Man hat zwei Fälle zu unterscheiden:

Erster Fall: Das Thermometer ist nicht neu, es hat bereits eine beträchtliche Vorwärmung auf die Temperatur T_1 erfahren.

Wir setzen:
$$\delta_{2n-1} = \Theta_{2n-1} - \Theta_{2n-2}$$
$$\delta_{2n} = \Theta_{2n} - \Theta_{2n-1}.$$

Wir werden sehen, dass man vom Anfang der Versuche an die Ungleichung hat: $\delta_{2n} > \delta_{2n-1}$.

[1]) Bei meinen ersten Versuchen war das Ventil A so eingerichtet, dass es den Brenner G_1 als Sparflamme brennen liess. Abgesehen davon, dass diese erlöschen kann, gestattet aber die Hinzunahme eines Hilfsbrenners die Temperaturschwankungen besser zu regulieren.



Die Schwankungen der Temperatur spielen eine wirksamere Rolle, als eine Erhitzung bei physikalisch konstanter Temperatur.

Ich gebe im folgenden zwei Versuchsreihen als Beispiel. Die anderen Ergebnisse meiner Versuche sind in meiner ausführlichen Arbeit auf S. 94—98 verzeichnet.

Thermometer aus Cristal Guilbert Martin 32416.

(Stiel in ganze und halbe Millimeter geteilt: Der Grad entspricht ungefähr 5·75 mm.)

$T_0 = 60°$ (am Normalthermometer). $T_1 = 357°$.

Erhitzungsdauer $t = 42$ Minuten.

Zahl der Schwankungen: sechsmal hin und her in dieser Zeit.

Amplitude der Schwankungen: 6·5°.

Vor Beginn dieser Versuche ist das Thermometer mehrmals auf 357° erhitzt worden.

Versuchsreihe I.				Versuchsreihe II.			
δ_{2n} (mit Schwankungen)		δ_{2n-1} (ohne Schwankungen)		δ_{2n} (mit Schwankungen)		δ_{2n-1} (ohne Schwankungen)	
In Millimetern Teilstriche	In Graden	In Millimetern Teilstriche	In Graden	In Millimetern Teilstriche	In Graden	In Millimetern Teilstriche	In Graden
		1·35	0·235°			0·75	0·1305°
1·65	0·2871°			1·00	0·174°		
		1·35	0·235°			0·60	0·1044°
1·35	0·235°			1·00	0·174°		
		1·00	0·174°			0·65	0·1131°
1·30	0·2262°			1·00	0·174°		
		0·85	0·148°			0·65	0·1131°
1·25	0·2175°			1·00	0·174°		
		0·75	0·1305°			0·50	0·087°
				0·75	0·1305°		
						0·40	0·07°
				0·85	0·148°		
Mittel:		Mittel:		Mittel:		Mittel:	
1·39	0·2414°	1·06	0·1845°	0·93	0·1624°	0·59	0·103°

Zweiter Fall: Das Thermometer ist neu.

Man beobachtet dann die folgenden Thatsachen.

Die Verschiebungen δ_{2n-1} sind zuerst grösser als die Verschiebungen δ_{2n}. Schliesslich tritt Gleichheit ein und nachher Umkehrung dieser Beziehung: die δ_{2n-1} werden und bleiben dann kleiner als die δ_{2n}.

Thermometer aus grünem Glase 34904.

(Der Stiel geteilt in ganze und halbe Millimeter: Ein Grad entspricht ungef. 20 mm.

$T_0 = 60°$ (am Normalthermometer). $T_1 = 357°$.

Erhitzungsdauer: $t = 60$ Minuten.

Zahl der Schwankungen: fünfzehnmal hin und her. Amplitude: 2·5°.

Neues Thermometer.

Versuchsreihe I.				Versuchsreihe II.			
δ_{2n} (mit Schwankungen)		δ_{2n-1} (ohne Schwankungen)		δ_{2n} (mit Schwankungen)		δ_{2n-1} (ohne Schwankungen)	
In Millimetern	In Graden	In Millimetern	In Graden	In Millimetern	In Graden	In Millimetern	In Graden
		14·50	0·725°			3·50	0·175°
5·75	0·2875°			3·00	0·15°		
		4·50	0·225°			2·25	0·1125°
3·50	0·175°			3·00	0·15°		
Anfang der Versuchsreihe: $\delta_{2n} < \delta_{2n-1}$.				Versuchsreihe, in welcher die Umkehrung sichtbar wird.			
Versuchsreihe III.				Versuchsreihe IV.			
		1·75	0·0875°			1·00	0·05°
2·00	0·1°			1·75	0·0875°		
		1·25	0·0625°			0·75	0·0375°
2·00	0·1°			1·50	0·075°		
		1·00	0·05°			0·75	0·0375°
2·00	0·1°			1·75	0·0875°		
		1·00	0·05°			0·50	0·025°
				1·50	0·075°		
Mittel:		Mittel:		Mittel:		Mittel:	
2·00	0·1°	1·25	0·0625°	1·625	0·08125°	0·75	0·0375°

Die Ergebnisse der anderen Versuche sind in meiner ausführlichen Arbeit auf den Seiten 98, 99, 100 verzeichnet.

Schluss.

1. Fassen wir unsere Ergebnisse zusammen, so finden wir die vorstehenden Versuche unvereinbar mit der Ansicht der Physiker, welche, wie Sydney Young, die dauernden Änderungen des Glases ausschliesslich einer Umwandlung zuschreiben, deren Geschwindigkeit nur von der Temperatur und dem Glaszustande abhängen soll.

2. Meine Versuche sind dagegen wohl vereinbar mit der Ansicht derjenigen, welche, wie Brillouin (1888), Tomlinson (1890) und Cantone (1894), die dauernden Änderungen des Glases ausschliesslich den unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur zuschreiben[1]).

3. Meine Versuche dürften aber nicht genügen, um die Meinung der Physiker zu widerlegen, welche behaupten würden, dass diese beiden Ursachen zugleich herangezogen werden müssen, um die dauernden Änderungen der Thermometer zu erklären.

Da aber, wie wir oben gesehen haben, jedenfalls die einfachere Theorie, welche jeden direkten Einfluss der Erhitzungsdauer verwirft und nur die kleinen Temperaturschwankungen zur Erklärung heranzieht, genügt, um von allen Einzelheiten der Erfahrung Rechenschaft zu geben, so wollen wir uns an diese Theorie halten[2]).

---

[1]) Diese Forscher hatten diese Hypothese ausgesprochen, ohne sie experimentell zu bestätigen. Ausserdem hatten sie nicht alle die Umstände gesehen, welche das Phänomen begleiten.

[2]) In einer zweiten Abhandlung werden wir noch im einzelnen alle die anderen Besonderheiten des Phänomens der Nullpunktsverschiebung bei Thermometern untersuchen.

Wärmestoff, Energie, Entropie.

Von

O. Wiedeburg.

Unter den in der Wärmelehre benutzten Begriffen bereitet der der Entropie dem Verständnis gewisse Schwierigkeiten, weil er, auf mathematischem Umwege eingeführt, wenig anschaulich erscheint. Wohl besteht unbestritten eine gewisse Analogie zwischen ihm und verschiedenen, den anderen Gebieten der Physik angehörigen Begriffen, die mit ihm nach energetischer Bezeichnung die Klasse der Quantitätsgrössen (Kapazitätsfaktoren) bilden, wie die Bewegungsgrösse, Elektrizitätsmenge u. s. w., aber diese Analogie versagt in einem wesentlichen Punkte: während für diese letzteren Begriffe der Mechanik, Elektrik u. s. w. der Satz benutzt wird, dass die betreffenden Grössen gleicher Art, für die einzelnen Teile eines in sich abgeschlossenen Systems berechnet, eine während aller Vorgänge innerhalb desselben konstante Summe bilden, soll gleiches auf thermischem Gebiete nicht gelten, soll die Gesamtentropie eines wärmedicht abgeschlossenen Systems durch nicht-umkehrbare Vorgänge in ihm beständig wachsen.

Die Einführung des Entropiebegriffes mit seinen Besonderheiten war bekanntlich eine Folge davon, dass durch die Aufstellung des Energiegesetzes die ganze Behandlungsweise physikalischer Vorgänge so wesentlich umgestaltet wurde. Der bis dahin nur in der Mechanik gebrauchte Begriff der Energiegrössen trat auch in der Wärmelehre in den Vordergrund, und gerade hier fand eine vollständige Umwälzung der Anschauungsweise statt. Man hatte früher eine „Wärmemenge“ sich veranschaulicht unter dem Bilde eines Fluidums, eines Elementes sui generis, des Wärmestoffes, des caloricum, und man hatte damit vor allem ausdrücken wollen, dass für die „Wärmemengen“ das Gesetz der Erhaltung gelte im selben Sinne, wie wir es noch heute für die auch durch Fluida veranschaulichten Elektrizitätsmengen gelten lassen, dass der „Wärmeinhalt“ eines Körpers in seiner Grösse nur verändert werden könne durch Austausch von „Wärmemengen“ mit seiner Umgebung. Nun aber fühlte man sich zu der Annahme gedrängt, dass der Wärmeinhalt auch vermehrt werden könne lediglich durch Aufwand mecha-

nischer Arbeit, man fasste die „Wärmemenge" als gleichartig mit mechanischer Arbeit, als Energiegrösse, auf und warf die alten Vorstellungen gänzlich über Bord.

War solcher Umschwung unbedingt nötig? Wenn es sich zeigte, dass neue Begriffe zur einfachen Darstellung thermischer Vorgänge sehr geeignet seien, musste man darum die alten so gänzlich beseitigen? Konnten nicht vielleicht beide nebeneinander zu ihrem Rechte kommen, zu Nutz und Frommen weiterer Ausgestaltung der Darstellungsweise?

Eine nähere Betrachtung der Analogie zwischen thermischen und sonstigen physikalischen Erscheinungen führte mich vor einiger Zeit dazu, diese letzte Frage zu bejahen, führte mich zu der Überzeugung, dass man einen brauchbaren Kern der alten Vorstellungen hinübernehmen könne und solle in die energetische Auffassungsweise[1]). Es scheint mir, dass dadurch die Darstellung anschaulicher wird, als es gegenwärtig der Fall ist, dass überdies einer weiteren Entwickelung der Energetik dadurch erst der Weg sich öffnet.

Diese meine Ansicht möchte ich hier näher darlegen in dem Wunsche, Gelegenheit zu ihrer eingehenden Prüfung zu bieten. Ein kurzer kritischer Überblick über die Entwickelung der theoretischen Wärmelehre, die sich in Machs vortrefflichem Buche[2]) ausführlich dargestellt findet, wird uns am ehesten die Beantwortung der aufgeworfenen Fragen gestatten.

2. Zur Darstellung der rein thermischen Vorgänge wurde zunächst lediglich der Begriff der Temperatur benutzt, wie er als Mass des jeweiligen Wärmezustandes eines Körpers definiert ist mit Bezug auf die Volumänderungen (bez. Druckänderungen) einer thermometrischen Substanz. Will man nun mit seiner Hilfe die gegenseitige thermische Beeinflussung zweier einander berührender Körper behandeln, so kann man zwei Fragen aufwerfen, zunächst:

Um wie viel sinkt in gegebener Zeit die Temperatur ϑ_1 eines Körpers, der von einem kälteren Körper der im allgemeinen gleichfalls veränderlichen Temperatur ϑ_2 umgeben ist? Nach Newtons Ansatz haben wir für die Abkühlung $d\vartheta_1$ im Zeitelement dt zu schreiben:

$$d\vartheta_1 = -k(\vartheta_1 - \vartheta_2)dt, \tag{1}$$

wo k eine von der Natur der beiden Körper abhängige positive Kon-

[1]) Wied. Ann. **61**, 705; **62**, 652; **63**, 154 (1897); insbesondere **64**, 519 (1898).

[2]) E. Mach, Die Prinzipien der Wärmelehre, historisch-kritisch entwickelt. Leipzig 1896.



stante; für die gleichzeitige Erwärmung $d\vartheta_2$ des zweiten Körpers gilt eine entsprechende Gleichung mit anderer Konstante.

Wenn wir von der Geschwindigkeit des Vorganges (Bezugnahme auf das Zeitelement dt) absehen, können wir fragen: In welchem Verhältnis zu einander stehen die gleichzeitigen, schliesslich zum Ausgleich führenden Änderungen der Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2? Black wies darauf hin, dass erfahrungsgemäss die Änderungen $d\vartheta_1$ und $d\vartheta_2$ verbunden seien durch eine Gleichung von der Form:

$$m_1 c_1 d\vartheta_1 + m_2 c_2 d\vartheta_2 = 0, \tag{2}$$

wo m_1 und m_2 die Mengen der beiden Körper, c_1 und c_2 für deren thermisches Verhalten charakteristische positive Konstanten.

Will man nun diese letztere Beziehung möglichst einfach aussprechen, so kann man zur Abkürzung das Produkt $mcd\vartheta$ benennen als die „Wärmemenge", die der betreffende Körper bei der Temperaturänderung $d\vartheta$ aufnimmt, bez., wenn $d\vartheta < 0$, abgiebt. Man hat dann „die vom einen Körper aufgenommene gleich der vom anderen Körper abgegebenen Wärmemenge" (die beiden Körper als System von allen anderen isoliert gedacht), kann die gegenseitige Beeinflussung darstellen unter dem Bilde des Übergangs einer bestimmten „Wärmemenge" aus dem einen Körper in den anderen. Dabei kann ferner der neu eingeführte Begriff Wärmemenge im Verein mit dem der Temperatur dazu dienen, diese thermischen Vorgänge unter dem Gesichtspunkt der Verknüpfung von Ursache und Wirkung anzusehen: es erscheint Ab- und Zugang einer Wärmemenge als Ursache der ihr proportionalen Temperaturänderung, und anderseits (auf Grund der durch Multiplikation mit mc erweiterten Gleichung (1)) die Temperaturdifferenz zweier einander berührender Körper als Ursache des Überganges einer Wärmemenge zwischen ihnen. Dem ersteren Punkte entspricht Blacks Ausdrucksweise, wenn er die Temperaturänderung als Mass für die je nach Art des Körpers verschiedene thermische „Kraft", d. h. Wirkung einer Wärmezufuhr hinstellt.

3. Nun bedeutet es einen Schritt weiter in der Ausbildung der Darstellungsweise dieser Vorgänge, wenn man nicht nur vom Übergang einer „Wärmemenge" zwischen zwei Körpern, sondern auch vom Vorhandensein einer solchen in beiden spricht, wenn man neben der Temperatur eine Grösse benutzt, die sich nicht nur auf Änderungen des thermischen Zustandes bezieht, sondern, wie auch die Temperatur, auf den jeweiligen thermischen Zustand selbst. Es erscheint dann eine zu- oder abgeführte Wärmemenge als Vermehrung oder Verminderung

einer im Körper vorhandenen, seines augenblicklichen Wärme-Inhaltes, den wir mit dem Buchstaben S bezeichnen wollen.

Nichts liegt dann näher, als diesen sich zu veranschaulichen unter dem Bilde eines „Fluidums", eines besonderen unerschaffbaren und unzerstörbaren Wärmestoffes, der von einem Körper auf den anderen überfliesst, um dadurch recht handgreiflich auszudrücken, dass für solche vorhandenen Wärmemengen ein Gesetz der Erhaltung ihrer Gesamtsumme in einem abgeschlossenen System gelte: denn wenn die Änderung eines jeden solchen Inhaltes gegeben sein soll durch die Gleichung:

$$m c d\vartheta = dS, \tag{3}$$

so haben wir auf Grund der empirischen Gleichung (2) zu setzen:

$$dS_1 + dS_2 = 0, \tag{4}$$

d. h. $S_1 + S_2$ konstant.

Mit Hilfe dieses neuen Begriffes schreibt sich dann Gleichung (1) so wie sie von Fourier benutzt worden ist:

$$dS_1 = -dS_2 = -\lambda(\vartheta_1 - \vartheta_2)dt, \tag{5}$$

wo λ das thermische „Leitvermögen" der beiden — im speziellen Falle gleichartigen — Körper.

Wenn nun nach Gleichung (3) die Änderungen von S durch die von ϑ bestimmt sein sollen, so liegt weiter die Frage nahe: Ist nicht S selbst als jeweiliger Besitz des Körpers bestimmt durch den jeweiligen Wert von ϑ durch die Beziehung:

$$S = m c \vartheta + a, \tag{6}$$

wo a eine Integrationskonstante?

ϑ und S bestimmen sich dann gegenseitig, und in diesem Sinne wird die Temperatur ϑ bezeichnet als die augenblickliche „Spannung", „Tension" der Wärmestoffmenge S.

Dabei haben wir zu bemerken, dass für die zur direkten Darstellung der Erfahrungsthatsachen dienenden Differentialgleichungen (1) und (2) Zählung der Temperatur von einem willkürlichen Nullpunkt an genügt; wollten wir aber auf Grund der Integralgleichung (6), die wir auch schreiben können:

$$S = mc(\vartheta + \alpha), \tag{6a}$$

S wirklich durch ϑ ausdrücken, so müssten wir die Integrationskonstante α kennen. Sie würde sich bestimmen aus derjenigen Temperatur, für die $S = 0$, bei der der Körper gar keinen Wärmestoff mehr enthält, aus dem „wahren Nullpunkt" der Temperatur; es erhebt sich dabei die Nebenfrage, ob dieser wahre Nullpunkt für alle Körper der gleiche sei, eine universell gültige Lage auf der benutzten Temperaturskala habe, so dass α eine universelle Konstante.

4. Während man so die Darstellung der thermischen Vorgänge betrieb, traten bald Andeutungen dafür auf, dass für eine genauere Wiedergabe der Erfahrungsthatsachen die obigen einfachen Ansätze (1) und (2) nicht völlig genügten. Es ging nicht an, die c als strenge Konstanten hinzustellen, sie zeigten sich (ebenso wie die Grösse k, bez. λ) veränderlich, insbesondere mit ϑ selbst, überdies abhängig von den Bedingungen, unter denen sich der Temperaturausgleich vollzieht.

Wir werden solcher Erweiterung der Erfahrung jedenfalls vorsichtig — und, wie sich zeigen wird, nicht überflüssig vorsichtig — Rechnung tragen, wenn wir zur Darstellung der Vorgänge eine der Gleichung (2) ganz ähnliche Gleichung:

$$m_1 C_1 d\vartheta_1 + m_2 C_2 d\vartheta_2 = 0 \qquad (7)$$

benutzen, in der an Stelle der konstanten c einem neuen Begriff entsprechende neue Grössen C sich finden, die, was die oben bezeichnete Veränderlichkeit anlangt, der Erfahrung entsprechen.

Wenn wir nun den Ansatz $mcd\vartheta = dS$ als Grundformel betrachten, so müssen wir fragen: Liegt die Notwendigkeit eines solchen Ersatzes der Gleichung (2) durch Gleichung (7) darin begründet, dass eben in dieser Grundformel c durch eine Variable zu ersetzen, oder müssen wir sie etwa in einer anderen Richtung erweitern, derart, dass sich aus ihr auf Umwegen Gleichung (7) ergiebt?

5. Solches Bedürfnis, den ursprünglichen Ansatz (3) zu erweitern, machte sich schon geltend angesichts derjenigen Fälle, wo von zwei einander berührenden Körpern nur der eine eine Temperaturänderung erfährt, der andere nicht, wobei dann aber gleichzeitig andersartige Zustandsänderungen an einem von beiden zu beobachten sind.

Dazu gehören zunächst einmal die Aggregatzustandsänderungen eines Körpers bei konstanter Temperatur unter Temperatur-Änderung des umgebenden Mittels.

Man suchte sie zu erklären, d. h. in die obige Darstellungsweise einzufügen, durch die Annahme, dass der spezifische Wärmeinhalt $\frac{S}{m} = s$ eines Körpers durch seinen Übergang in eine andere Modifikation sich ändere, so dass z. B. für Eis

$$s = c(\vartheta + a),$$

für flüssiges Wasser gleicher Temperatur

$$s' = c'(\vartheta + a'),$$

wenn a nicht notwendig in allen Fällen gleich sein muss.

Dann besitzt der in Umänderung begriffene Körper, der aus μ Teilen Wasser und $(m-\mu)$ Teilen Eis besteht, den Gesamtwärmeinhalt:

$$S=(m-\mu)c(\vartheta+\alpha)+\mu c'(\vartheta+\alpha'), \qquad (8)$$

und folglich ist mit einer Schmelzung $d\mu$ in ihm bei konstantem ϑ notwendig verbunden eine Änderung seines Wärmeinhaltes:

$$dS=\left\{(c'-c)\vartheta+c'\alpha'-c\alpha\right\}d\mu, \qquad (9)$$

die, da $c'>c$ zu setzen, positiv erscheinen kann und bei $\alpha'=\alpha$ jedenfalls positiv erscheinen wird.

Gleichung (9) bietet die Möglichkeit, aus den Beobachtungsergebnissen die Konstante $\alpha=\alpha'$ zu berechnen, denn für Wasser z. B. haben wir, wenn $c'=1$: $c=1/2$ und die Schmelzwärme $\frac{dS}{d\mu}=80$, darnach $\alpha=160$, der „wahre Nullpunkt" würde bei -160^{0} liegen; bekanntlich berechnete ihn Person auch für eine Reihe anderer Stoffe zum gleichen Wert [1]).

In ganz ähnlicher Weise, freilich mit geringem Erfolg, suchte man die thermischen Erscheinungen zu erklären, die bei der Reibung zweier Körper aneinander auftreten und im allgemeinen mit einer Abtrennung kleiner Bestandteile wenigstens bei dem einen von ihnen verbunden sind, also, wenn man so will, mit einem teilweisen Übergang dieses Körpers in eine andere Modifikation. Die Versuche von Rumford beim Kanonenbohren und die von Davy über Reibung von Eisstücken lenkten ja die Aufmerksamkeit auf die quantitativen Verhältnisse dieser Erscheinungen.

Setzt man z. B. im ersten Falle wieder wie oben:
für das Metall $s=c(\vartheta+\alpha)$,
für die Späne $s'=c'(\vartheta+\alpha')$,
so dass sich der gesamte Wärmeinhalt wieder durch (8) ausdrückt, so würde man daraus die Temperaturänderung $d\vartheta$ berechnen können, die einem Reibungseffekt $d\mu$ (Menge der abgeriebenen Späne) entspricht, wenn dabei Wärmeaustausch mit der Umgebung ausgeschlossen, also $dS=0$ zu setzen ist. Da aber in Rumfords Falle die spezifischen Wärmen des kompakten Metalles und der Späne sich als gleich erwiesen, also $c'=c$ einzuführen ist, so hat man:

$$dS=mcd\vartheta-c(\alpha-\alpha')d\mu, \qquad (10)$$

und es würde sich ergeben:

$$(d\vartheta)_{dS=0}=\frac{\alpha-\alpha'}{m}d\mu; \qquad (11)$$

---

1) Vergl. Wüllner, Experimentalphysik (4. Aufl.) 3, 624 (1885).

man könnte also — Poincaré[1]) weist einmal darauf hin — trotz der Gleichheit der spezifischen Wärmen die thatsächlich beobachtete Temperatursteigerung doch noch erklären, wenn man $\alpha > \alpha'$ annähme, d. h auf die allgemeine Gültigkeit eines Wertes dieser Konstanten verzichtete. Bei Davys Versuchen mit $c' > c$ wird die Erklärung freilich noch schwieriger.

In allen solchen Fällen bot sich eine Einteilung der ganzen Wärmezufuhr dS in zwei Teile als bequem dar, in einen von $d\vartheta$ abhängigen, der die Vermehrung der „fühlbaren" Wärme, und einen von $d\mu$ abhängigen, der die Vermehrung der „latenten" Wärme darstellt; bei den Reibungsversuchen konnte man dann von einer Vermehrung des ersteren Teiles auf Kosten des letzteren sprechen.

Analog wurden auch die thermischen Vorgänge bei Volumenänderung eines Gases aufgefasst, indem man in

$$S = mc(\vartheta + \alpha)$$

die spezifische Wärme c als Funktion des Volumens V ansetzte mit $dc/dV > 0$, so dass sich bei Volumenverkleinerung ohne Wärmeaustausch eine Temperatursteigerung berechnete ($dS = 0$, $dV < 0$, $d\vartheta > 0$). Gegen solche Darstellungsweise sprach freilich der bekannte Versuch Gay-Lussacs: Ausdehnung eines Gases in ein Vakuum ohne Temperatursinken.

6. Die vorstehend besprochenen Darstellungen suchen also, um es kurz zusammenzufassen, den ursprünglichen Ansatz

$$dS = mcd\vartheta \tag{3}$$

zu erweitern auf die Form:

$$dS = mcd\vartheta + \sigma dx, \tag{12}$$

wo x diejenige Grösse bezeichnet, mit deren Änderungen auch thermische Vorgänge verbunden sind, und σ einen neuen Faktor.

Drücken wir das unter dem Gesichtspunkte des Kausalitätsverhältnisses in Worten aus, so hatte man zu konstatieren, dass die „Wirkung" einer Wärmezufuhr dS nicht immer nur in einer (ihr proportionalen) Temperaturänderung $d\vartheta$ besteht, und dass die „Ursache" einer Temperaturänderung nicht immer eine Wärmezufuhr zu sein braucht.

In die Beziehung zwischen S und ϑ treten noch andere, den Zustand des Körpers mitbestimmende Variable ein.

Poisson hat so die gleichzeitigen thermischen und Volumänderungen der Gase behandelt, indem er neben der für gewöhnlich als „Zustandsgleichung" bezeichneten Beziehung zwischen drei Variabeln

$$p = p(V, \vartheta)$$

[1]) Thermodynamique, S. 28. Paris 1892.

eine andere solche, auch zwischen drei Zustandsvariabeln

$$S = S(V, \vartheta)$$

benutzte; die Gesetze der „adiabatischen" Zustandsänderungen lassen sich bekanntlich auf dieser Grundlage richtig herleiten.

Stellen wir zwei solche Relationen nebeneinander auf, so wird damit nur die Erfahrungsthatsache zu einem formalen Ausdruck gebracht, dass die thermischen Variabeln eines Körpers mit den andersartigen, speziell den mechanischen, in mehrfacher charakteristischer Wechselbeziehung stehen.

Eine nähere Formulierung solcher Beziehung wurde zuerst von Carnot bei seiner Behandlung der thermischen Arbeitsmaschinen ausgesprochen.

Bei der Konstruktion des nach ihm benannten Kreisprozesses verwendet Carnot den Begriff der „Wärmemenge" durchaus in dem Sinne, wie er damals immer aufgefasst wurde, gemäss unserer obigen Schilderung: Der in der Maschine arbeitende Körper nimmt bei der Temperatur ϑ_1 aus einem Reservoir von dieser Temperatur eine gewisse Menge „Wärmestoff", nennen wir sie $\mathfrak{S}$, auf, die eine Vermehrung seines eigenen variabeln Wärmeinhaltes S bedingt, und giebt an ein anderes Reservoir der niederen Temperatur ϑ_2 in einer späteren Phase des Prozesses diese selbe Menge $\mathfrak{S}$ wieder ab; während er am Schlusse des Prozesses wieder im Anfangszustand sich befindet (dasselbe S, ϑ, V, p wie damals hat), ist durch seine Zustandsänderungen eine Arbeitsmenge A' gewonnen worden. Wird nun die dabei von dem heisseren Reservoir auf das kältere übertragene Wärmemenge $\mathfrak{S}$ durch einen entgegengesetzt gerichteten Kreisprozess eines beliebigen anderen Körpers wieder zurückbefördert, so muss dazu, schliesst Carnot, gerade die vorher gewonnene Arbeit A' wieder aufgewendet werden: sonst würde man Maschinen konstruieren können, die einen Arbeitsgewinn „aus nichts" liefern würden, d. h. ohne irgendwelche bleibende Änderungen im Zustande der benutzten Körper und Reservoire.

Wir können also, da offenbar A' unter sonst gleichen Umständen proportional zu $\mathfrak{S}$ sein wird, den Satz aufstellen, dass

$$\frac{A'}{\mathfrak{S}} = F(\vartheta_1, \vartheta_2), \tag{13}$$

eine universelle, d. h. von der Natur des arbeitenden Körpers unabhängige Funktion nur der beiden Temperaturen. Man kann leicht weiter schliessen[1]), dass

[1]) Poincaré, loc. cit. Seite 42.



$$A' = \mathfrak{S}\big(\varphi(\vartheta_1) - \varphi(\vartheta_2)\big), \tag{14}$$

wo φ eine universelle Funktion der Temperatur.

7. Der Begriff der mechanischen Arbeit, der hier bei Carnot zum erstenmal zu rein thermischen Grössen in Beziehung tritt, diente nun weiter auch zur Formulierung jenes wesentlichen und entscheidenden Fortschrittes in der Erkenntnis, der sich vor allem an die Namen J. R. Mayer und Joule knüpft.

Es zeigte sich, dass gewisse thermisch-mechanische und mechanisch-thermische Vorgänge dadurch am einfachsten beschrieben werden können, dass man solche Produkte $mCd\vartheta$ (mit veränderlichem C), wie man sie zur Darstellung des „blossen Wärmeüberganges" zu benutzen hatte, in direkte Beziehung, in Proportionalität setzte mit mechanischen Arbeitsgrössen.

Bezeichnen wir solche Arbeitsgrössen, wenn sie unendlich klein sind, mit $\mathfrak{d}A$ — d. h. ähnlich wie C. Neumann mit einem besonderen Zeichen $\mathfrak{d}$ um dadurch auszudrücken, dass es sich nicht um Differentiale einer den Zustand des Körpers mitbestimmenden Veränderlichen, sondern um „Diminutive" einer auf Zustandsänderungen sich beziehenden Grösse handelt — so können wir nach Joule das Ergebnis solcher Reibungsversuche, wie sie schon von Rumford angestellt wurden, quantitativ sehr einfach darstellen durch die Gleichung:

$$\mathfrak{A}\, mCd\vartheta = \mathfrak{d}A, \tag{15}$$

wenn $d\vartheta$ die Temperatursteigerung, die an dem geriebenen Körper von der Masse m und der „spezifischen Wärme" C bei thermischer Isolierung desselben auftritt, während die Arbeitsmenge $\mathfrak{d}A$[1]) im Sinne der reinen Mechanik „verloren geht", wobei der Proportionalitätsfaktor $\mathfrak{A}$ eine universelle Konstante, nur abhängig von den zur Messung der verschiedenartigen Grössen benutzten Einheiten. Analog lässt sich nach Mayer die bei der thermischen Ausdehnung von Gasen gewonnene Arbeit ausdrücken als äquivalent mit einer Differenz zweier solcher Produkte $mCd\vartheta$, die C in verschiedener Bedeutung (C_p und C_v) enthalten.

Diese eben durch ihre Einfachheit auffallenden Äquivalenznachweise boten nun den Anlass zur Umgestaltung der bisherigen Darstellungsart: Man zog aus ihnen, indem man $mCd\vartheta = dS$ substituierte, den Schluss, dass der „Wärmeinhalt" (nach der alten Bezeichnungsweise), auch vermehrt werden könne durch äussere Arbeitszufuhr, während

[1]) Zugeführte, aufgewendete, verlorene Arbeitsmengen mögen mit A, abgeführte, gewonnene, wie oben mit A' bezeichnet werden.

das doch nur durch äussere Wärmezufuhr sollte geschehen können; das Erhaltungsgesetz $dS_1 + dS_2 = 0$ könne also nicht gelten, und darnach habe es überhaupt keinen Sinn, eine solche thermische Inhaltsgrösse S (veranschaulicht durch eine Stoffmenge) zu benutzen. Wollte man also die gegenseitige thermische Beeinflussung zweier Körper auf Grund der empirischen Gleichung $m_1 C_1 d\vartheta_1 + m_2 C_2 d\vartheta_2 = 0$ deuten als „Übergang" einer gewissen „Menge" von einem Körper auf den anderen, so musste man darauf verzichten, diese übergehende Quantität als Differential einer thermischen Zustandsvariabeln zu schreiben. Wohl aber durfte man sie als Diminutiv einer eben für die Darstellung der Übergangserscheinungen bequem brauchbaren Grösse auffassen. Diese neue Grösse wollen wir, um sie als von S unterschieden zu charakterisieren, mit Q bezeichnen, indem wir setzen:

$$\mathfrak{A} m C d\vartheta = \mathfrak{d} Q, \tag{16}$$

wo der Faktor $\mathfrak{A}$ dazu dient, diese Grösse, die das in kalorimetrischem Masse gemessene C enthält, auf mechanisches Mass umzurechnen.

Wollen wir nun $\mathfrak{d}Q$ mit demselben Namen belegen, wie früher dS, es bezeichnen als „übergehende Wärmemenge", so müssen wir uns klar darüber sein, dass wir für diese neue Grösse die Frage: was wird aus der in einen Körper eintretenden Wärmemenge? überhaupt nicht aufwerfen dürfen, während wir sie für die „Wärmemenge" im alten Sinne dahin beantworten konnten: sie findet sich im Körper als Vermehrung seines Wärmeinhaltes.

Wir können nun für den Übergang als Abkürzung der Gleich. (7) schreiben:

$$(\mathfrak{d}Q)_1 + (\mathfrak{d}Q)_2 = 0, \tag{17}$$

und für den Reibungsvorgang ansetzen:

$$\mathfrak{d}Q = \mathfrak{d}A, \tag{18}$$

d. h. die bei der Reibung verlorene Arbeit ist gleich derjenigen Wärmemenge, die der Körper beim Fehlen solchen Arbeitsaufwandes von aussen aufnehmen müsste, um die gleiche Temperatursteigerung wie bei der Reibung zu erfahren.

Besser bezeichnen wir die mit mechanischen Energiegrössen äquivalenten Grössen Q als „thermische Energiezufuhr". Auf ihrer Verwendung beruht ja auch die Clausiussche Behandlung des Carnotschen Kreisprozesses, die zur Definition des Entropiebegriffes führte.

8. Was lässt sich nun etwa einwenden gegen den oben erwähnten, die ganze alte Darstellungsweise umstürzenden Schluss?

Fragt man nach dem direkten Ausdruck der beobachteten Thatsachen, so sagt Joules Beziehung zunächst nur aus, dass Steigerung

der Temperatur eines Körpers auch durch andere äussere Einflüsse als nur durch Wärmezufuhr eintreten könne. Spricht man nun freilich von einer „Wärme-Entwickelung“, d. h. Schaffung einer Wärmemenge, durch Reibung, so stellt man es damit als selbstverständlich hin, dass nach der alten Anschauung stets einer Temperaturerhöhung eine Vermehrung des Wärmeinhaltes entspreche. Wir sahen aber oben, wie mancherlei Erfahrungen schon früher darauf hingewiesen hatten, dass Wärmeinhalt und Temperatur eines Körpers sich nicht gegenseitig bestimmen, vielmehr noch andere Zustandsvariabeln in die Beziehung zwischen S und ϑ mitbestimmend eintreten, so dass „Vermehrung des Wärmeinhaltes“ und „Temperatursteigerung“ durchaus nicht gleichbedeutend sind.

Die alte Darstellungsweise ist also keineswegs ad absurdum geführt durch die neue, aus Joules Versuchen gewonnene Erfahrung; es handelt sich nur darum, aus dem alten, durch Zufügung des Gliedes σdx schon erweiterten Ansatz

$$dS = mc\,d\vartheta + \sigma dx \tag{12}$$

die neue, so überraschend einfache Äquivalenzbeziehung

$$\mathfrak{A} mC\,d\vartheta = \mathfrak{d} A \tag{15}$$

herzuleiten. Aufgabe des folgenden soll es sein, den Weg dazu zu zeigen.

9. Der Standpunkt, auf den wir uns stellen, ist also der: Wir halten auch angesichts der neueren Erfahrungen die alte Vorstellung eines Wärmeinhaltes S als einer für den jeweiligen Zustand charakteristischen Grösse fest (wenn auch ohne die grobe Versinnbildlichung durch Annahme eines Wärmestoffes — benutzen einen Begriff sui generis, wenn auch kein Element sui generis) und legen nun die Beschreibung der Erfahrungsthatsachen von Haus aus so an, dass wir aus ihr all' die verschiedenen oben angeführten einfachen Formulierungen gewinnen:

das empirische Gesetz für den Wärmeaustausch:

$$m_1 C_1 d\vartheta_1 + m_2 C_2 d\vartheta_2 = 0, \tag{7}$$

die empirischen Äquivalenzbeziehungen zwischen thermischen und Arbeitsgrössen:

$$\mathfrak{A} mC\,d\vartheta = \mathfrak{d} A, \tag{15}$$

die von Carnot für seinen Kreisprozess nur der allgemeinen Form nach aufgestellte Relation:

$$A' = \mathfrak{S}\big(\varphi(\vartheta_1) - \varphi(\vartheta_2)\big), \tag{14}$$

endlich auch Fouriers Ansatz für die Wärmeleitung:

$$dS_1 = -\lambda(\vartheta_1 - \vartheta_2)\,dt. \tag{5}$$

10. Wir gehen aus von Gleichungen, denen ganz entsprechend, die Poisson, wie wir oben sahen, für die Gase aufstellte und zu Schlüssen benutzte.

Wollen wir z. B. das Verhalten eines Metalldrahtes behandeln, der gleichzeitig Änderungen seines thermischen und seines elastischen Zustandes, nämlich seiner Länge und Längsspannung, erfährt, so drücken wir zunächst nur die Erfahrungsthatsachen aus, die uns direkt entgegentreten, dass nämlich einerseits die Länge l des Drahtes sowohl von der Spannung P als von der Temperatur ϑ[1]) abhängt, andererseits die Temperatur nicht nur bei Wärmeaustausch mit der Umgebung, also nach unserer Auffassung bei Änderung des Wärmeinhaltes S im Drahte, sich ändert, sondern auch bei Änderung der Spannung P, bez. Länge l (vergl. die Versuche von Edlund, Haga etc.). Dementsprechend müssen zwischen den vier Zustandsvariabeln zwei Beziehungen bestehen:

$$f(l, P, \vartheta) = 0 \qquad \text{und} \qquad \psi(\vartheta, S, l) = 0$$

oder also auch zwei Relationen von der Form:

$$\vartheta = \vartheta(S, l), \qquad P = P(l, S).$$

Wir wollen diese, da wir auf Zustandsänderungen unser Augenmerk richten, derart näher schreiben, dass wir

$d\vartheta$ als lineare Funktion von dS und dl,
dP „ „ „ „ dl „ dS

darstellen. In alledem liegt die Voraussetzung, dass, wenn irgend zwei von diesen vier Zustandsvariabeln ihre alten Werte nach gewissen Änderungen wiedererlangen, dies dann auch für die beiden anderen gilt, mit anderen Worten, dass „vollkommen umkehrbare“ Vorgänge möglich sind. Sollten die Thatsachen dieser Darstellung nicht entsprechen, so müsste letztere erweitert werden.

In Betreff dieser Gleichungen zwischen den genannten Differentialen wollen wir nun annehmen, dass ihre Faktoren Konstanten sind, unabhängig vom jeweiligen Zustand des betreffenden Körpers. Die Erfahrung muss lehren, ob wir mit dieser jedenfalls einfachsten Annahme die Erscheinungen genügend wiedergeben können[2]).

---

[1]) Dabei denken wir uns die Temperatur zunächst an einem ganz beliebigen Thermometer gemessen zu t und behalten uns vor, durch Anwendung unserer theoretischen Formeln diejenigen Werte der „theoretischen“ Temperatur ϑ zu bestimmen, die bestimmten Werten der praktischen Skala t entsprechen. Auch in den vorstehend wiedergegebenen empirischen Relationen hätten wir eigentlich t statt ϑ zu schreiben.

[2]) In Wied. Ann. (**61**, 724) finden sich nähere Erörterungen über diese Annahme, die übrigens für manche Sätze des folgenden unwesentlich ist.



Wir schreiben also unsere Grundgleichungen in der Form:

$$\left.\begin{aligned} mc\,d\vartheta &= dS + g\,dl, \\ mc'dP &= dl + g'dS \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

wo m die den Draht bildende Metallmenge und die Grössen c, c', g, g' unseren Variabeln gegenüber konstant sind. Die erste dieser Gleichungen stellt einen speziellen Fall des oben behandelten Ansatzes Gleichung (12) dar.

Nun führen wir eine Annahme in unsere Rechnung ein, die uns dazu verhelfen wird, sozusagen mit einem Schlage unsere Aufgabe zu lösen: Die beiden, durch (19) ausgedrückten Zustandsgleichungen des betrachteten Körpers, die uns dessen Verhalten nach verschiedenen Seiten darstellen, bestehen bisher ganz unabhängig voneinander; wir verknüpfen sie nun miteinander durch eine Bedingung, die eine quantitativ bestimmte Reziprozität zwischen zwei verschiedenen möglichen Zustandsänderungen des Drahtes herstellt, wir setzen nämlich, um es gleich in Formeln auszudrücken, fest dass

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial l}\right)_{S=\text{konst.}} = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{l=\text{konst.}}, \qquad (20)$$

oder, mit anderen Worten, wir nehmen zwischen den Konstanten die Relation an:

$$\frac{g}{c} = \frac{g'}{c'} = -r, \qquad (21)$$

wo r eine neue Konstante (und zwar diese positiv, denn die Erfahrung lehrt, dass bei adiabatischer Ausdehnung eines Drahtes die Temperatur sinkt, d. h. $m\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial l}\right)_{S=\text{konst.}} = \frac{g}{c} = -r$ muss negativ sein).

Eine unmittelbare Folge unserer Reziprozitätsbedingung (20) ist nun nach bekanntem Satze die, dass sich die Produktensumme $\vartheta\,dS + P\,dl$ als Differential einer Funktion von S und l oder also auch von ϑ und P muss darstellen lassen, dass wir schreiben können:

$$\vartheta\,dS + P\,dl = dE, \qquad (22)$$

wo E eine vom augenblicklichen Zustand des Körpers abhängige Grösse.

Die Form von E können wir nach unseren Annahmen über Konstanz der Faktoren leicht ermitteln, denn die Gleichungen (19) liefern, nach dS und dl aufgelöst:

$$\left.\begin{aligned} dS &= m\nu(c\,d\vartheta + cc'r\,dP) \\ dl &= m\nu(c'dP + cc'r\,d\vartheta) \end{aligned}\right\}, \qquad (23)$$

wenn zur Abkürzung $\frac{1}{1-gg'} = \nu$ gesetzt und gleich die Relation (21)

benutzt wird; Multiplikation der ersten dieser Gleichungen mit ϑ, der zweiten mit P, und Addition ergiebt jetzt:

$$\vartheta dS + Pdl = mv[c\vartheta d\vartheta + cc'r(\vartheta dP + Pd\vartheta) + c'PdP), \quad (24)$$

d. h. für die Funktion E in (22) den Ausdruck:

$$E = mv\left(\frac{c}{2}\vartheta^2 + cc'r\vartheta P + \frac{c'}{2}P^2\right). \quad (25)$$

Nun bezeichnet das Produkt

$$Pdl = \mathfrak{d}A \quad (26)$$

diejenige mechanische Arbeit oder Energie, die dem Draht zugeführt wird, wenn er bei der Spannung P die Verlängerung dl erfährt; analog können wir, indem wir

$$\vartheta dS = \mathfrak{d}Q \quad (27)$$

setzen, dies Produkt bezeichnen als diejenige thermische Arbeit oder Energie, die dem Draht zugeführt wird, wenn er bei der Temperatur ϑ eine Vermehrung seines Wärmeinhaltes um dS erfährt, und können, der Gleichung

$$dE = \mathfrak{d}Q + \mathfrak{d}A \quad (28)$$

entsprechend, die Zustandsvariable E benennen als den Energieinhalt, Energiebesitz des Körpers, der sich verändert nach Massgabe der algebraischen Gesamtsumme der verschiedenartigen Energiezufuhren $\mathfrak{d}Q$ und $\mathfrak{d}A$.

In dieser Energiegleichung (28), die aus unseren durch die Bedingung (20) verknüpften Grundgleichungen (19) hergeleitet wurde, haben wir also eine neue Darstellungsweise der betrachteten Vorgänge mit Hilfe der neuen Begriffe A, Q, E gewonnen; sie hat den Grundgleichungen (19) gegenüber die Eigentümlichkeit, dass in ihr keine Grössen mehr vorkommen, die den betrachteten Körper seiner Individualität nach näher charakterisieren, wie es dort die Faktoren c, c', g, g' thun. Je nach dem Gesichtspunkt, unter dem wir die behandelten Erscheinungen ansehen, werden wir von solcher allgemeineren Gleichung oder von jenen spezieller sich ausdrückenden mit Vorteil Gebrauch machen.

11. Wenden wir Gleichung (28) auf einen thermisch-mechanischen Kreisprozess eines Körpers an, so liefert sie uns $\Sigma\mathfrak{d}Q = -\Sigma\mathfrak{d}A$ oder $Q = A'$, die gesamte thermische Energiezufuhr gleich dem gesamten mechanischen Arbeitsgewinn. Im Fall des Carnotschen Kreisprozesses berechnet sich Q nach (27), da es sich einerseits um Aufnahme der Wärme(stoff)menge $\mathfrak{S}$ bei der konstanten Temperatur ϑ_1, andererseits



um Abgabe derselben Menge bei ϑ_2 handelt[1]), zu $Q = \vartheta_1 . \mathfrak{S} - \vartheta_2 . \mathfrak{S}$, so dass wir die Relation gewinnen:

$$A' = \mathfrak{S}(\vartheta_1 - \vartheta_2), \tag{29}$$

d. h. die schon aus Carnots Betrachtungen zu erschliessende Formel (14) mit spezieller Bestimmung der dort unbekannten Funktion:

$$\varphi(\vartheta) = \vartheta.$$

Wir sehen weiter: Wenn Clausius, indem er bei der Behandlung des Carnotschen Kreisprozesses die thermische Energiegrösse ($\mathfrak{d}Q$ in (28)) in den Mittelpunkt stellte, zur Definition der Entropie auf Grund der Darstellung $\mathfrak{d}Q = \vartheta dS$ gelangte, so stimmt unsere Darstellungsweise mit der seinigen vollkommen überein; es erscheint der erst ad hoc eingeführte Begriff der Entropie identisch mit dem alten Begriff des Wärmeinhalts.

Soweit unsere bisherigen Entwickelungen reichen, verträgt sich also die alte, bis in die vierziger Jahre unseres Jahrhunderts in der Wärmelehre herrschende Anschauungsweise durchaus mit der seitdem neu aufgekommenen energetischen, sie kann dazu dienen, die im Rahmen der letzteren gebräuchlichen Begriffe zu veranschaulichen und die Herleitungen zu vereinfachen.

12. Aber die Clausiussche Darstellung $\mathfrak{d}Q = \vartheta dS$ gilt ja nicht allgemein; bei nicht-umkehrbaren Vorgängen soll an ihre Stelle die Ungleichung treten:

$$\mathfrak{d}Q < \vartheta dS,$$

wobei dann aber unter ϑ nicht die Temperatur des Körpers selbst, dem die Variable S angehört, zu verstehen ist, sondern die Temperatur des die Wärme abgebenden (bezw. wenn $\mathfrak{d}Q$ negativ, aufnehmenden) fremden Körpers; schreiben wir also genauer:

$$(\mathfrak{d}Q)_1 < \vartheta_2 dS_1,$$

indem wir durch die Indizes die Zugehörigkeit zu den beiden verschiedenen Körpern andeuten. Können wir auch diese Beziehung aus unseren Grundgleichungen herleiten?

Wenn man unter „nicht-umkehrbaren" Vorgängen z. B. die Erscheinungen der Wärmeentwickelung — sagen wir besser: Temperatursteigerung — durch (mechanische oder elektrische) Reibung und die

[1]) Dem ersteren Vorgang entspricht eine Aufnahme thermischer Energie $Q_1 = \vartheta_1 \mathfrak{S}$, dem letzteren eine Abgabe $Q_2 = \vartheta_2 \mathfrak{S}$; können wir also Q_1 und Q_2 miteinander vergleichen, so erhalten wir damit eine Vergleichung der „theoretischen" Werte ϑ_1 und ϑ_2 der beiden Reservoirtemperaturen, eine Reduktion der praktischen t-Skala auf die theoretische ϑ-Skala (W. Thomson).



Erscheinungen der **Wärmeleitung** nebeneinander anführt, so gehören diese eigentlich zwei verschiedenen Klassen an: einerseits haben wir Vorgänge, bei denen eine Zustandsvariable (hier die Temperatur ϑ) sich immer im selben Sinne ändert ($d\vartheta > 0$), wenn auch die ursächlichen Änderungen einer anderen Variabeln (im obigen Beispiel der Drahtlänge, wenn wir uns den Draht in Longitudinalschwingungen denken), im Laufe der Zeit ihren Sinn, ihr Vorzeichen umkehren, andererseits solche Vorgänge, bei denen die gegenseitige Beeinflussung zweier Körper (hier die thermische) bei gegebenen Verhältnissen (Temperaturen) beider nicht beliebig räumlich gerichtet und gelenkt werden kann — wie man es beim idealen Carnotschen Prozess annimmt —, sondern in ganz bestimmtem Sinne sich abspielt.

Können wir über solche Vorgänge Gesetze aufstellen? Über die der ersten Klasse nicht, denn unsere Grundgleichungen schliessen ausdrücklich solche aus (wechselt dl sein Vorzeichen, so gilt gleiches nach (19) für die zugehörige partielle, $dS = 0$ entsprechende, Änderung von ϑ); über die der zweiten Klasse auch noch nicht, denn wir haben die gegenseitige Beeinflussung zweier Körper noch gar nicht formuliert.

13. Wir wollen also zunächst unsere Grundgleichungen **erweitern**, um in ihnen auch das auszudrücken, dass die „Wirkung" von dl auf ϑ nicht immer mit dl ihr Vorzeichen wechselt, sondern ihrer Grösse nach wenigstens teilweise davon unabhängig ist; wir ersetzen zu dem Zwecke das Glied gdl durch die Summe

$$gdl + \gamma\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 dt,$$

wo die **Geschwindigkeit** der Änderung von l eingeführt ist, weil erfahrungsgemäss diese für die quantitative Seite der „Reibungsvorgänge" massgebend ist; ganz analog stellen wir auch die Wirkung einer Wärmezufuhr dS auf die innere Spannung P des Drahtes so dar, dass sie nicht mit dS wieder verschwindet, sondern teilweise bleibt, ersetzen nämlich $g'dS$ durch:

$$g'dS + \gamma'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Nach solchen Gesichtspunkten erweitert nehmen unsere Grundgleichungen die wieder ganz symmetrische Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} mcd\vartheta &= dS - \varkappa\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt + g\,dl + \gamma\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 dt \\ mc'dP &= dl - \varkappa'\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 dt + g'dS + \gamma'\left(\frac{dS}{dt}\right) dt \end{aligned}\right\}, \qquad (30)$$

wo die quadratischen Glieder mit $\varkappa$ und $\varkappa'$ eben der Symmetrie halber eingeführt sind aus Gründen, die ich an anderem Orte[1]) näher dargelegt habe. Auch γ, γ', $\varkappa$, $\varkappa'$ sollen konstant angenommen werden. Verknüpft miteinander bleiben diese beiden Gleichungen durch die Relation (21), die sich jetzt in der Form (20) nur schreiben lässt, wenn man die dort vorkommenden Differentiale ausdrücklich auf streng umkehrbare Vorgänge bezieht.

Der allgemeine Charakter dieser Zustandsgleichungen ist der, dass von den vier Variabeln ϑ, S, P, l jede einzelne ihrem augenblicklichen Werte nach nicht mehr wie früher durch die augenblicklichen Werte der anderen bestimmt ist, sondern auch von den voraufgegangenen Änderungen derselben abhängt.

Behandelt man nun die Gleichungen (30) ganz in derselben Weise wie oben die Gleichungen (19) (Auflösung nach dS und dl, Multiplikation mit ϑ, bez. P, Addition), so erhält man als Erweiterung von (24) jetzt:

$$dE = \vartheta dS + W_S\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt + P dl + W_l\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 dt, \qquad (31)$$

wo E wieder die durch (25) angegebene Bedeutung hat, und die positiven Grössen W sich vermittelst der Konstanten, namentlich γ und γ', als Funktionen von P und ϑ darstellen.

Auch die neue, allgemeinere Gleichung (31) lässt sich nun schreiben in der Form:

$$dE = \mathfrak{d}Q + \mathfrak{d}A, \qquad (28)$$

wenn wir jetzt den Symbolen $\mathfrak{d}Q$ und $\mathfrak{d}A$ eine erweiterte Bedeutung beilegen, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{d}Q &= \vartheta dS + W_S\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt \\ \mathfrak{d}A &= P dl + W_l\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 dt \end{aligned}\right\}; \qquad (32)$$

ihre Bezeichnung als die der Zustandsänderung dS, bez. dl entsprechende thermische, bez. mechanische Energiezufuhr belassen wir den Grössen $\mathfrak{d}Q$ und $\mathfrak{d}A$, um das „Energiegesetz“ (31) wie früher aussprechen zu können.

14. Nun formulieren wir weiter die gegenseitige Beeinflussung zweier durch die Indizes 1 und 2 unterschiedener Körper. Wir halten dabei streng an der alten für den Wärmeinhalt S gebräuchlichen Quantitätsvorstellung fest, indem wir, um die thermischen Zustandsänderungen der beiden Körper miteinander zu verknüpfen, einführen:

---

[1]) Wied. Ann. 61, 725.

$$dS_1 + dS_2 = 0,$$

und für die elastische Wirkung des einen Körpers auf den anderen nehmen wir an: $$dl_1 + dl_2 = 0,$$

betrachten also etwa zwei Teile eines Drahtes konstanter Länge, die, auf verschiedener Temperatur und Spannung befindlich, diese Verschiedenheiten ausgleichen.

Wenn also für den einen Körper nach (32) gilt:

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{d}Q)_1 &= \vartheta_1 dS_1 + W_{S_1}\left(\frac{dS_1}{dt}\right)^2 dt\\ (\mathfrak{d}A)_1 &= P_1 dl_1 + W_{l_1}\left(\frac{dl_1}{dt}\right)^2 dt,\end{aligned}\right\}, \tag{33}$$

so können wir für den zweiten schreiben:

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{d}Q)_2 &= -\vartheta_2 dS_1 + W_{S_2}\left(\frac{dS_1}{dt}\right)^2 dt\\ (\mathfrak{d}A)_2 &= -P_2 dl_1 + W_{l_2}\left(\frac{dl_1}{dt}\right)^2 dt\end{aligned}\right\}. \tag{34}$$

Weiter kennzeichnen wir die gegenseitige Beeinflussung zweier Körper dadurch, dass wir sagen: Während innerhalb des als Ganzes abgeschlossenen Systems beliebige Änderungen der S und l vorgehen, soll die Gesamtenergie $E_1 + E_2$ konstant bleiben; das bedingt dann das Bestehen der Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{d}Q)_1 + (\mathfrak{d}Q)_2 &= 0\\ (\mathfrak{d}A)_1 + (\mathfrak{d}A)_2 &= 0\end{aligned}\right\}. \tag{35}$$

Dadurch gewinnen wir sogleich eine neue Darstellungsweise für die einem der Körper (sagen wir 1) während dt zugeführte thermische Energie:

$$(\mathfrak{d}Q)_1 = -(\mathfrak{d}Q)_2 = \vartheta_2 dS_1 - W_{S_2}\left(\frac{dS_1}{dt}\right)^2 dt, \tag{36}$$

oder also in abgekürzter und unbestimmterer Form:

$$(\mathfrak{d}Q)_1 < \vartheta_2 dS_1.$$

Auch im allgemeineren Fall der nicht umkehrbaren Vorgänge stimmt also unser Ausdruck für $\mathfrak{d}Q$ mit dem von Clausius gegebenen überein.

Aber wir bleiben nun davor bewahrt, aus ihm jenen von Clausius gezogenen Schluss zu ziehen, der eine Vermehrung der Entropie als Kennzeichen nicht-umkehrbarer Vorgänge in einem wärmedicht abgeschlossenen System hinstellte: $dS > 0$ für $\mathfrak{d}Q = 0$. Solche Abgeschlossenheit eines Körpers ist nach unserem ganzen Ansatz durch $dS = 0$ in allen Fällen charakterisiert, und dennoch gilt für die nichtumkehrbaren Vorgänge jene Ungleichung. Clausius' Schluss ist eben

darum unrichtig, weil $\mathfrak{d}Q$ nur dadurch verschwindet, dass die **beiden** Glieder, als deren Differenz $\mathfrak{d}Q$ erscheint, gleichzeitig verschwinden.

Ein „Prinzip der Vermehrung der Entropie" können wir also nicht anerkennen, und doch bleiben alle jene Folgerungen bestehen, die man aus ihm gezogen hat, denn thatsächlich sind sie gar nicht aus solchem Prinzip gezogen, sondern aus der Energiegleichung:

$$dE_1 = (\mathfrak{d}Q)_1 + (\mathfrak{d}A)_1$$

in die $(\mathfrak{d}Q)_1 < \vartheta_2 dS_1$ eingeführt wurde, so dass sie lautet:

$$dE_1 < \vartheta_2 dS_1 + (\mathfrak{d}A)_1,$$

oder noch richtiger gesagt, aus der Gleichung, in die diese Ungleichung im Falle umkehrbarer Vorgänge übergeht; denn nur auf diesen Fall beziehen sich die quantitativ formulierten Schlüsse.

Setzen wir ferner in die Gleichungen (35) die Werte der $\mathfrak{d}Q$ und $\mathfrak{d}A$ aus (33) und (34) ein, so erhalten wir nach leichter Umformung:

$$\left.\begin{aligned} dS_1 &= -\frac{1}{W_{S_1} + W_{S_2}}(\vartheta_1 - \vartheta_2)dt \\ dl_1 &= -\frac{1}{W_{l_1} + W_{l_2}}(P_1 - P_2)dt \end{aligned}\right\}, \qquad (37)$$

d. h. Gesetze für den zeitlichen Verlauf der Wechselwirkung zwischen den beiden Körpern, in die als wesentliche Faktoren die „Widerstandsgrössen" W eingehen. Hier interessiert uns insbesondere die erste, auf den Übergang einer Wärme(stoff)menge bezügliche Formel, von der wir sehen, dass sie vollkommen mit **Fouriers** Ansatz (Gleichung (5)) übereinstimmt. Durch diese Formeln ist die **einseitige Richtung** solcher Vorgänge bei gegebenem Temperatur-, bez. Spannungsunterschied dargestellt. Unsere Herleitung lässt es hervortreten, wie solche (räumliche) Einseitigkeit, die ja die oben bezeichnete zweite Klasse der nichtumkehrbaren Erscheinungen charakterisiert, auf jener anderen (zeitlichen) Einseitigkeit beruht, die das Wesen der ersten Klasse ausmacht.

15. Sehen wir nun ab von den Gesetzen des zeitlichen Verlaufes, fragen lediglich nach der Beziehung, die zwischen gleichzeitigen Änderungen im Zustand beider Körper, speziell den gleichzeitigen Änderungen der Temperaturen besteht, so können wir, wenn das System aus den beiden Körpern in **jeder** Beziehung abgeschlossen ist, zur Antwort benutzen die Gleichung:

$$dE_1 + dE_2 = 0, \qquad (38)$$

wo jedes E seiner Form nach durch:

$$E = mv\left(\frac{c}{2}\vartheta^2 + cc'r\vartheta P + \frac{c'}{2}P^2\right) \qquad (25)$$

bestimmt ist, so dass Gleichung (38) eine Beziehung zwischen $d\vartheta_1$, dP_1, $d\vartheta_2$, dP_2 darstellt. Nun interessiert uns aber vor allem die Frage: wie stehen die beiden Differentiale $d\vartheta_1$ und $d\vartheta_2$ zu einander?

In Erinnerung an die ursprünglichste, unvollkommenste Form unserer einen Zustandsgleichung: $mcd\vartheta = dS$, aus der vermöge der Konstanz von $S_1 + S_2$ die Beziehung $m_1c_1d\vartheta_1 + m_2c_2d\vartheta_2 = 0$ folgte, schreiben wir die nach den neueren Gesichtspunkten zur Grundlage der Rechnung dienende Gleichung (38) derart, dass wir in beiden Gliedern $d\vartheta$ als Faktor herausziehen:

$$m_1C_1d\vartheta_1 + m_2C_2d\vartheta_2 = 0, \tag{39}$$

wo nun jedes C definiert ist durch die Gleichung:

$$\mathfrak{A}C = \nu\frac{c\vartheta d\vartheta + cc'r(\vartheta dP + Pd\vartheta) + c'PdP}{d\vartheta}, \tag{40}$$

also abhängig erscheint von den jeweiligen Werten von ϑ und P, von $d\vartheta$ und von dem mit $d\vartheta$ gleichzeitigen, aber nicht durch $d\vartheta$ bestimmten Differential dP.

Wir wissen, dass eine solche mit Gleichung (7) identische Darstellung des „Wärmeüberganges" mit derartig veränderlichen „spezifischen Wärmen" C mit der Erfahrung übereinstimmt.

Nun ist freilich bei kalorimetrischen Versuchen das System der beiden Körper nicht völlig von der Aussenwelt abgeschlossen, weil, wenn auch der Wärmeaustausch verhindert, bez. korrigiert wird, doch das Gesamtvolumen sich ändert. Beziehen wir jetzt das Symbol $\mathfrak{d}A$ auf solche Volumänderungen, so gilt also hier die Gleichung $(\mathfrak{d}A)_1 + (\mathfrak{d}A)_2 = 0$ nicht, ebensowenig Gleichung (38), wohl aber können wir, Schutz des Systems gegen Wärmeaustausch mit der Aussenwelt vorausgesetzt, die gegenseitige Beeinflussung der „gemischten" Körper beschreiben vermittelst der Gleichung:

$$(\mathfrak{d}Q)_1 + (\mathfrak{d}Q)_2 = 0. \tag{35a}$$

Wenn wir also für diesen Vorgang in praxi den Ansatz:

$$m_1C_1d\vartheta_1 + m_2C_2d\vartheta_2 = 0 \tag{7}$$

gebrauchen, so ist in solchem (allgemeinen) Falle die Bedeutung der spezifischen Wärme C gegeben durch die Gleichung:

$$\mathfrak{d}Q = \mathfrak{A}mCd\vartheta, \tag{41}$$

d. h. wir schreiben die für den behandelten Vorgang massgebende Grösse $\mathfrak{d}Q$ in einer solchen Weise, dass die bei der Beobachtung besonders ins Auge gefasste Grösse $d\vartheta$ hervortritt.

Wollen wir jetzt über die Abhängigkeit des C von den Variabeln und deren Differentialen etwas erfahren, wie das oben vermittelst Glei-

chung (40) möglich war, so haben wir

$$\mathfrak{d}Q = dE - \mathfrak{d}A,$$

oder wenn wir bei Volumänderungen von nicht-umkehrbaren Elementen absehen und darnach $\mathfrak{d}A = -pdV$ setzen:

$$\mathfrak{d}Q = dE + pdV$$

einzuführen, so dass sich ergiebt:

$$\mathfrak{A}mC = \frac{dE + pdV}{d\vartheta},$$

wo bei der vorausgesetzten Konstanz von p das Differential dE sich durch ϑ, p und $d\vartheta$ ausdrückt[1]).

Auch wenn es sich um Bestimmung latenter Wärmen handelt, haben wir Gleichung (35a) zu Grunde zu legen; wir messen dann an dem in Umwandlung begriffenen Körper (Index 1) die Änderung der Mengenverteilung $d\mu_1$ (Mengen $m_1 - \mu_1$ und μ_1 wie oben), während wir an dem zweiten, seine Temperatur ändernden Körper eben diese Temperaturänderung $d\vartheta_2$ beobachten. Dementsprechend schreiben wir hier:

$$(\mathfrak{d}Q)_1 = \mathfrak{A}L_1 d\mu_1, \qquad (\mathfrak{d}Q)_2 = \mathfrak{A}m_2 C_2 d\vartheta_2, \tag{43}$$

wo L_1 die „latente Wärme" der Umwandlung benannt wird, deren nähere Bedeutung sich aus der Gleichung:

$$\mathfrak{A}L_1 = \frac{dE_1 + pdV_1}{d\mu_1} \tag{44}$$

ergiebt.

Führt man also die Begriffe der spezifischen und latenten Wärmen ein, so wird damit nur eine den jeweiligen Verhältnissen angepasste Umformung der in der Übergangsgleichung (35a) enthaltenen Grössen $\mathfrak{d}Q$ bezweckt und erreicht. Eigentlich definiert ist solche thermische Energiemenge $\mathfrak{d}Q$ durch die Gleichung:

$$\mathfrak{d}Q = \vartheta dS + W_S\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt, \tag{32a}$$

in der sie durch die den thermischen Zustand des betreffenden Körpers bestimmenden Variabeln ϑ und S (und die Funktion W_S) ausgedrückt erscheint.

Beide Darstellungsweisen für $\mathfrak{d}Q$ werden nebeneinander berücksichtigt, wenn es sich, wie in der Clapeyronschen Gleichung für Aggregatzustandsänderungen, um Grössen $dS/d\mu$ handelt, d. h. um latente Schmelzwärmen im Sinne der alten Stoffvorstellung; hier wird der

---

[1]) Meine Ausführungen in Wied. Ann. 64, 535ff. über die spezifische Wärme der Metalle beziehen sich auf solche Fälle, wo von dV abgesehen wird, und also ein Gleichung (40) entsprechender Ausdruck zur Anwendung kommt.

Übergang von den gesuchten Grössen dS auf die thatsächlich gemessenen Energiegrössen gemacht, indem man, solche Vorgänge als umkehrbar vorausgesetzt, $\vartheta dS = \mathfrak{A} L d\mu$ setzt und dementsprechend einführt:

$$\frac{dS}{d\mu} = \frac{\mathfrak{A} L}{\vartheta}.$$

Wir kommen endlich dazu, die „Erzeugung von Wärme" durch Reibung unter Aufwand irgend einer Arbeitsmenge $\mathfrak{d}A$ zu behandeln. Die Energiegleichung des Körpers, in dem sich diese „Umwandlung" vollzieht, haben wir hier, um auch die bei der Erwärmung eintretende Volumänderung mit zu berücksichtigen, in der Form zu schreiben:

$$dE = \mathfrak{d}Q - p\,dV + \mathfrak{d}A. \tag{45}$$

Setzen wir voraus, dass der Körper gegen Wärmeaustausch geschützt ist ($\mathfrak{d}Q = 0$), und wir die „Wärmeentwickelung" ($d\vartheta$) in ihm selbst beobachten, so folgt aus (45):

$$dE + p\,dV = \mathfrak{d}A$$

oder also mit derselben Bedeutung der „spezifischen Wärme" wie oben:

$$\mathfrak{A} m C d\vartheta = \mathfrak{d}A,$$

d.h. Joules Äquivalenzbeziehung Gleichung (15).

16. Prüfen wir nun das Gesamtergebnis unserer Herleitungen daraufhin, ob wir das Ziel erreicht haben, das wir uns steckten.

Wir formulierten die Erscheinungen, an denen wir die Art der Verwendung der verschiedenen thermischen Begriffe darlegen wollten, in möglichst allgemein und dabei vollkommen symmetrisch gehaltenen Grundgleichungen, die in ihrer erweiterten Form sich auf nicht-umkehrbare Vorgänge beziehen. Vermittelst einer Bedingung, die wir den beiden zusammengehörigen „Zustandsgleichungen" auferlegten, konnten wir aus ihnen eine neue, ihren Inhalt in gewisser Weise zusammenfassende Gleichung herleiten, eine Gleichung zwischen Grössen neuer Dimension, zwischen „Energiegrössen". Als spezielle Fälle dieser sehr allgemeinen Formel erscheinen die verschiedenen empirisch gefundenen Relationen: die Gleichung für den „Wärmeübergang", die auf die „Umwandlung von Arbeit in Wärme" und umgekehrt sich beziehenden Gesetze. Dabei haben wir streng festgehalten an der alten Vorstellung einer thermischen Quantitätsgrösse, die durch das Bild eines Wärmestoffes veranschaulicht werden kann, wenn das Bedürfnis dazu vorliegt — und doch gelangten wir zur Energiegleichung mit ihren speziellen Folgerungen. Wir sahen an diesen, wie der Energiebegriff zur einfachen Darstellung gewisser Beziehungen sich ganz besonders eignet,



aber wir mussten auch konstatieren, dass das Bestehen solcher einfach gestalteten Beziehungen unberechtigterweise gegen die Verwendbarkeit des alten Quantitätsbegriffs ins Feld geführt ist, und wir gelangten weiter zu dem Schluss, dass derjenige Begriff, der bei der energetischen Behandlung der Wärmelehre in der „klassischen“ Thermodynamik neben der Energie die Hauptrolle spielt, die Entropie, unberechtigterweise mit Eigentümlichkeiten ausgestattet ist, die mit dazu beigetragen haben, dass man der Wärme eine besondere Stellung den anderen Energieformen gegenüber zuschreibt.

Danach steht die Sache so: Nicht der alte thermische Quantitätsbegriff hat dem Energiebegriff zu weichen, wohl aber der Entropiebegriff jenem erstgenannten[1]).

Im Vorwort zu seiner Darlegung der „modernen Entwickelung der elektrischen Prinzipien“ bezeichnet Rosenberger als leitenden Gedanken seiner Ausführungen den „oft verkannten, doch darum nicht minder richtigen Satz, dass entgegengesetzte theoretische Anschauungen in der Wissenschaft nicht notwendig im Verhältnis von absoluter Wahrheit und absolutem Irrtum zu einander stehen, sondern dass beide vielfach nur verschiedenen notwendigen Entwickelungsstufen der Wissenschaft entsprechen, und dass beide für gewisse Zeiten und Gebiete von gleicher relativer Wahrheit sein können“.

Mir scheint, dass man dieses Satzes auch gedenken sollte, wenn man die Entwickelung der Wärmelehre überblickt, und ich brauche danach kaum noch hervorzuheben, wie fern es mir selbst liegt, die grosse Bedeutung jener Ausgestaltung der Wärmelehre, die wir Clausius und W. Thomson verdanken, zu leugnen; sie hat uns ja jene Reziprozitätsbeziehungen, die wir oben mit als Ausgangspunkt benutzten, überhaupt erst aufgezeigt, aber trotzdem wird man die Frage aufwerfen können, ob man nicht jetzt den ganzen Bau der Wärmelehre auf anderer Grundlage mit Vorteil neu zu errichten sich bestreben soll. Man braucht nur der Schwierigkeiten zu gedenken, die es bereitete, den zweiten Hauptsatz in seinen verschiedenen Formulierungen annehmbar zu machen, und wie noch jetzt das Ungleichheitszeichen, das er in seiner allgemeineren Gestalt enthält, wahrlich nicht zum leichteren Verständnis seines

[1]) Auch hier möchte ich den Vorschlag wiederholen, den Namen Entropie nun auf die Masseinheit der in ihrer alten Bedeutung wiederhergestellten thermischen Quantitätsgrösse zu beziehen, derart, dass

$$1 \text{ Erg} = \frac{1}{\mathfrak{A}} \text{ Kalorien} = 1 \text{ Celsius} \times 1 \text{ Entropie.}$$

Inhalts beiträgt. Mir scheint gerade die Umwandlung dieser Ungleichung in eine, nur wohlbestimmte Grössen enthaltende Gleichung und — was damit zusammenhängt — die Beseitigung der der thermischen Energie bisher zugeschriebenen Sonderstellung der erste Schritt zu einer fruchtbringenden Anwendung der energetischen Grundbegriffe und Grundsätze auf die uns eigentlich besonders naheliegenden, weil einzig realen, nicht-umkehrbaren Vorgänge.

Leipzig, März 1899.

Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit. III.

Von

G. Tammann.

(Mit 8 Figuren im Text.)

1. Warum wächst die Krystallisationsgeschwindigkeit anfangs mit der Unterkühlung?

Bekanntlich wächst anfänglich mit zunehmender Unterkühlung die lineare K. G., um erst bei Unterkühlungen über ca. 20° unabhängig von der Unterkühlung zu werden. In der ersten Mitteilung wurde die Vermutung ausgesprochen, dass dieses Ansteigen vielleicht durch nicht parallele Richtung der Krystalle in Bezug auf die Röhrenwände und durch Beimengungen anderer Stoffe bedingt sein könnte. Die zweite Ursache wirkt, wie Herr Bogojawlensky[1]) gezeigt hat, in der Weise, dass, je mehr Beimengungen eine Schmelze enthält, bei desto tieferen Unterkühlungen die Unabhängigkeit der K. G. von der Unterkühlung beginnt. Die erste Ursache wirkt erheblich nur bis zu ca. 5° Unterkühlung. Wirken also jene beiden Ursachen auch in der Richtung, dass durch sie die G. K. herabgedrückt wird, so genügen dieselben doch nicht, um das Anwachsen der K. G. mit steigender Unterkühlung zu erklären. Es muss also noch eine dritte, und zwar Hauptursache existieren, welche verhindert, dass bei Unterkühlungen, die weniger als 20° betragen, die konstante, maximale K. G. zur Geltung kommt.

Diese Hauptursache ist in der Langsamkeit der Wärmeableitung von der Krystallisationsgrenze zu suchen. Auf den ersten Blick scheint diese Erklärung unzulässig, wenn man sich erinnert, dass die K. G. im Temperaturintervall, in dem sie mit der Unterkühlung wächst, von den Dimensionen der Glasröhren, in denen die Krystallisation vor sich geht, innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist. Doch werden bei der Änderung des Durchmessers der Röhren die Verhältnisse der Wärmeleitung an der Krystallisationsgrenze nur wenig geändert. Oberhalb und unterhalb derselben muss die Wärme immer durch denselben Stoff abströmen, bei gleichen Unterkühlungen unter gleichem Temperaturgefälle, nur der seitliche Wärmeabfluss wird etwas geändert.

[1]) Diese Zeitschr. 27, 588 (1898).

Sollte in der That die Ursache des Anwachsens der K. G. mit wachsender Unterkühlung in der Langsamkeit der Wärmeableitung zu suchen sein, so müsste die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt und derjenigen Temperatur, bei der die K. G. unabhängig von der Temperatur wird, proportional sein der Schmelzwärme pro Volumeneinheit, dem Wert der maximalen K. G. und umgekehrt proportional dem Wärmeleitungsvermögen. In der That scheint bei den Stoffen mit grösserer K. G. der konstante Wert der K. G. bei tieferen Unterkühlungen als bei den mit kleinerer K. G. einzutreten. Da aber für die untersuchten Stoffe weder die Schmelzwärmen, noch die Wärmeleitung bekannt ist, so kann dieser Punkt nicht einer näheren Prüfung unterzogen werden.

Die direkte Beobachtung, gestützt von der Rechnung, lehrt, dass bei der Temperatur der beginnenden Unabhängigkeit der K. G. ca. $^2/_3$ der ursprünglichen Flüssigkeit in der Krystallisationsgrenze flüssig bleiben, welche späterhin nach Massgabe der Wärmeabfuhr krystallisieren. Dieser Umstand spricht also ebenfalls dafür, dass jenes Wachsen der K. G. mit der Unterkühlung durch zu langsame Wärmeabfuhr bedingt wird.

Die Richtigkeit dieser Erklärung wäre erwiesen, wenn man zeigen könnte, dass mit vergrösserter Wärmeabfuhr die K. G. in dem hier in Betracht kommenden Temperaturgebiet wächst. Im folgenden finden sich die experimentellen Daten, die dieses beweisen.

Es steht natürlich nicht in unserer Macht, das Wärmeleitvermögen des zu untersuchenden Stoffs zu ändern, nur das äussere Leitvermögen des krystallisierenden Systems kann etwas geändert werden. Man erreicht das am besten, indem man die Krystallisation auf einer Metallfläche vor sich gehen lässt. Zu diesem Zweck wurde in ein dünnwandiges (Wandstärke $^1/_4$ mm) Glasrohr vom Durchmesser 6 mm ein 7 cm langer Messingscylinder geschoben; hierdurch entstand zwischen der Wand des Glasrohrs und dem Metallkörper ein ringförmiger Raum von 0·1 mm Breite, welcher leicht mit der zu untersuchenden Schmelze gefüllt werden kann.



Fig. 1.

Ausserdem kam noch eine etwas anders gestaltete Vorrichtung, deren Einrichtung aus beistehender Figur ersichtlich, zur Verwendung (Fig. 1). *AB* ist ein Kupfercylinder, über dessen schmäleren Teil ein Glasrohr *CD* geschoben wurde. Der zwischen dem Glasrohr und dem Kupfercylinder gebildete ringförmige Raum kann durch einen Schlauch, *FE*, gedichtet werden. Der Durchmesser des Glasrohrs betrug 0·7 cm,

die Breite des ringförmigen Raums ca. 0·1 mm. Es folgen die Bestimmungen der K. G. des Benzophenons in einigen Glasröhren und den beschriebenen Vorrichtungen. Die Pfeile geben die Richtung der Bewegung an.

t°		K. G. in mm pro Minute	
		Erste Vorrichtung.	
40·0	↓	15·6	15·5
40·0		15·4	
38·0		27·2	26·3
38·0		26·6	
38·0		25·2	
34·5		43·6	43·6
34·5		43·6	
32·0		52·2	52·1
32·0		52·0	
		Erste Vorrichtung.	
42·8	↓	4·6	4·9
42·8		5·0	
42·8		5·2	
40·1		16·0	15·9
40·1		15·8	
37·3		32·4	32·4
37·2		32·4	
34·1		48·0	49·0
34·1		50·0	
32·0		54·5	54·5
		Zweite Vorrichtung.	
42·8	↓	4·4	
40·2		15·7	
38·0		26·4	
36·0		38·7	
33·9		46·2	
32·0		49·8	
29·8		53·3	

In einem U-förmigen Glasrohr von 0·18 mm innerem Durchmesser und 0.5 mm Wandstärke, dem zur bequemeren Impfung an beiden Enden Stücke eines weiteren Rohrs angeschmolzen waren, wurden folgende Werte erhalten.

t^0	K. G. in mm pro Minute.
45·0	0·4
42·3	4·0
41·7	7·5
39·4	16·2
35·0	35·3
34·8	36·3
30·7	55·0

Diese Bestimmungen und die in den Röhren 6 mm und 1 mm Durchmesser (diese Zeitschr. **24**, 155) sind in folgendem Diagramm eingetragen.

Die mit 1, 2 und 3 bezeichneten Punkte beziehen sich auf Glasröhren von innerem Durchmesser 6, 1 und 0·18 mm, die Punkte 4 auf die Röhren mit Metalleinlage.

Die K. G. in der 1. und 2. Vorrichtung sind untereinander gleich.

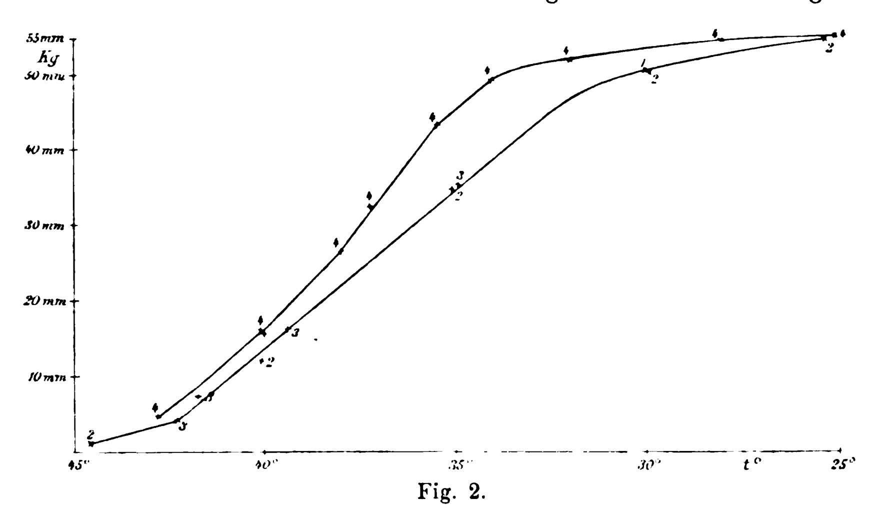


Fig. 2.

Vergleicht man bei gleichen Temperaturen die Werte der K. G. im Glasrohr und in den Röhren mit Metalleinlage, so bemerkt man, dass letztere nicht unbedeutend grösser sind als erstere, und zwar bei 42° um 77, bei 40° um 55, bei 37·5° um 41, bei 35° um 19 und bei 32·5° um 10·9%. Auch die Werte der K. G. im engsten Glasrohr sind etwas grösser als die in den weiteren Glasröhren.

Ganz ähnliche Resultate wurden bei einer Versuchsreihe mit Salol, Schmelzpunkt 42·0°, erhalten. Das Salol wurde in einem Rohr von 6 mm Durchmesser, $^1/_4$ mm Wandstärke und im Rohr mit Messingeinlage untersucht. Beide Röhren wurden zusammen auf einer Glasskala befestigt und gleichzeitig die Bestimmungen der K. G. ausgeführt.

Die Bestimmungen beziehen sich auf das gleiche Präparat und dieselbe bei 42° schmelzende Modifikation. Die Krystallisation vollzog sich aufwärts gerichtet. Aus je vier Bestimmungen wurde das Mittel genommen, die mittleren Abweichungen von diesem, findet man, ohne Rücksicht des Vorzeichens, neben den Werten der K. G.

Salol, Schmelzpunkt 42·0°.

t	Glasrohr		Rohr mit Messingeinlage		Erhöhung der K. G. in %.
20·6	3·46	+0·15	3·37	±0·10	
27·1	2·54	±0·07	2·73	±0·15	7
29·0	2·43	±0·09	2·52	±0·03	4
31·4	1·56	±0·00	2·32	+0·02	48
33·0	0·97	±0·03	1·35	±0·09	39
37·25	0·27		0·33		22
37·8	0·21		0·24		15

Die obigen Versuche zeigen, dass in dem Temperaturintervall, in welchem die K. G. mit steigender Unterkühlung wächst, die K. G. durch Vergrösserung der Wärmeabfuhr während der Krystallisation vergrössert werden kann. Wird berücksichtigt, dass man nur die äussere Leitfähigkeit der krystallisierenden Schmelze, nicht aber ihre innere vergrössern kann, so wird man wohl zugeben, dass, wenn es möglich wäre, alle bei der Krystallisation frei werdende Wärme sofort abzuführen, die K. G. schon beim Schmelzpunkt auf den konstanten, maximalen Wert, der in Wirklichkeit bei viel tieferen Temperaturen erreicht wird, gesteigert werden könnte. Eine weitere Stütze hierfür findet man in der Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit des Benzophenons III in I von der Temperatur (siehe S. 74).

Die wirkliche Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur des Bades *t* giebt die Kurve *CDE* (Figur 3). Die wahre Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur, also von der Temperatur *T*, die an der Krystallisationsgrenze herrscht, giebt die Kurve *AB*. Würde die bei der Krystallisation freiwerdende Wärme sofort abgeleitet werden, so würde $T = t$, und die Kurve *AB* würde zugleich die wirkliche und die wahre Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur darstellen.

Fig. 3.

Im Schmelzpunkt T_0 muss der Wert der wahren K. G. mit dem der konstanten K. G. auf dem horizontalen Stück *DE* zusammenfallen.

Beim Schmelzpunkt T_0 ist der K. G. eine andere Grösse gleich, aber entgegengesetzt gerichtet, es ist die Schmelzgeschwindigkeit. Die Schmelzgeschwindigkeit würde mit steigender Temperatur, wie die Kurve *GF* andeutet, schnell zunehmen. Nur bei kleiner maximalen K. G. hat man Aussicht, durch schnelle Wärmezufuhr die Schmelzgeschwindigkeit zu überholen und einen krystallisierten Stoff über seinen Schmelzpunkt zu erwärmen, zu überhitzen. Bisher ist dieses nicht gelungen, man hat auch bei der Wahl des zu untersuchenden Stoffs die Bedingungen, unter denen Überhitzung möglich ist, ausser Acht gelassen.

Die konstante maximale K. G. ist nur von der Natur der sich bildenden Krystalle abhängig. Wird für ein gewisses Intervall der Badtemperatur die K. G. von der Badtemperatur unabhängig, so bezieht sich dieser Wert der K. G. auf eine Temperatur an der Grenzschicht, die gleich der des Schmelzpunkts des sich bildenden Krystalls ist. Den übrigen Werten der K. G. kommt weniger Gewicht zu, da dieselben noch von äusseren Bedingungen (der Wärmeleitung des umgebenden Mediums) abhängen. Zwar beziehen sich die Werte des aufsteigendem Astes auch auf die Schmelztemperatur, wie die der konstanten maximalen K. G., doch sind dieselben wegen ungenügender Wärmeabfuhr zu klein. Die Werte des fallenden Astes beziehen sich auf unbestimmte Temperaturen, da durch nicht genügende Wärmeabfuhr, solange die Werte der K. G. erheblich sind, eine unbekannte Differenz zwischen der Badtemperatur und der an der Krystallisationsgrenze entsteht. Nur bei sehr kleinen K. G. ist Aussicht vorhanden, ihre wahre Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen. Man findet im folgenden einen Versuch S. 73, der darüber Auskunft giebt, bis zu welchen Werten der K. G. man herabzugehen hat, um jenes Ziel zu erreichen.

Ist die konstante, maximale K. G. eines Krystalls klein, so kann der Fall eintreten, dass dieselbe wegen zu grosser Wärmeabfuhr nicht erreicht wird, dann tritt der Abfall bei auffallend kleinen Unterkühlungen ein, und es kommt zur Ausbildung eines Maximums. In Glasröhren scheint für Stoffe der gewöhnlichen mittleren Wärmeleitfähigkeit und Schmelzwärme die konstante, maximale K. G. bei Geschwindigkeiten unter 2 mm pro Minute nicht mehr erreicht zu werden. Beim Cotoin wird nach den Messungen von A. Bogojawlensky[1]) (K. G. 2·23 mm) die konstante maximale K. G. gerade noch erreicht, nicht mehr beim Salipyrin, wo das Maximum bei 1·63 mm liegt, ebenso nicht bei den verschiedenen Modifikationen des Betols, die noch geringere Geschwindigkeiten besitzen (siehe S. 73).

[1]) Diese Zeitschr. 27, 597 (1888).

Man könnte, um die Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur zu bestimmen, auf die Idee kommen, die Temperatur an der Krystallisationsgrenze durch Zusätze zu erniedrigen, und dann behufs Ableitung der Temperaturabhängigkeit die Temperaturen an der Krystallisationsgrenze gleich dem Gefrierpunkte dieser Mischungen zu setzen. Doch zeigen wohl die Messungen von A. Bogojawlensky, dass ausser der Erniedrigung der K. G. durch Temperaturerniedrigung an der Grenzschicht der zugesetzte Stoff noch einen anderen Einfluss ausübt, es wäre sonst der grosse Einfluss, den die ersten kleinen Zusätze bewirken, nicht verständlich. Bei Zusatz von Benzophenon zu Benzil wirken die Zusätze 0·1, 0·4 und 1 % in gleicher Weise erniedrigend auf die konstante maximale K. G. des Benzils.

Die beistehenden Fig. 4 und 5 geben ein Bild der Anordnung der Krystalle bei Krystallisation im Glasrohr. Figur 4 stellt den vertikalen Durchschnitt durch ein Rohr, gefüllt mit parallel gelagerten Krystallen von Benzophenon I dar, zwischen denen sich Flüssigkeit und in den tieferen Schichten Hohlräume befinden.

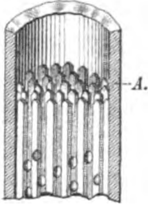


Fig. 4.

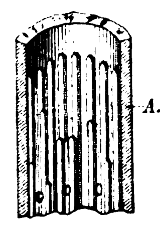


Fig. 5.

Dieses Bild bezieht sich auf das Gebiet der Krystallisation mit konstanter maximaler Geschwindigkeit, ca. 10° beim Benzophenon.

Fig. 5 bezieht sich auf das Gebiet der mit der Unterkühlung wachsenden K. G., beim Benzophenon auf ca. 35°. Hier ist die Zahl der einzelnen Krystallindividuen viel kleiner als bei 10°, dieselben befinden sich hauptsächlich an den peripheren Teilen des Flüssigkeitscylinders, die mehr Krystallisationswärme als die zentralen Teile verlieren. Der Buchstabe *A* deutet auf die sichtbare Krystallisationsgrenze hin, deren Verschiebung gemessen wurde.

Die Bildungsgeschwindigkeit eines Krystalles ist im allgemeinen in verschiedenen Richtungen verschieden. Um aus den Bildungsgeschwindigkeiten (K. G.) die Form des flächenärmsten Krystalles ableiten zu können, ist die Kenntnis von höchstens drei Vektoren notwendig, da sich die anderen mit Hilfe dieser ableiten lassen. Der Messung zugänglich ist immer nur einer der Vektoren, und zwar der grösste. Der Krystall kommt bei der Krystallisation in einer unterkühlten Schmelze nur in der Richtung dieses einen Vektors zur Ausbildung, in den Richtungen senkrecht zu dem maximalen Vektor wird das einzelne Individuum gehindert, entweder durch die Wände des Rohres oder durch andere Krystallindividuen, die einander parallel in die Schmelze

hineinwachsen. Die zwischen den parallelen Säulchen restierende Schmelze ist auf den Schmelzpunkt erwärmt, und aus letzterer geht der Wärmeabfluss langsamer als an der sichtbaren Krystallisationsgrenze vor sich, daher muss das Wachstum in den Richtungen senkrecht zum maximalen Vektor ein verzögertes sein.

Die Lage des maximalen Vektors zur Auslöschungsrichtung ist leicht zu bestimmen, wenn man zwischen Objektglas und Deckgläschen einen Tropfen der Schmelze bringt und denselben durch Streichen am Rande des Deckgläschens 20—40° unterhalb des Schmelzpunkts impft. Man kann dann den Winkel zwischen der Auslöschungsrichtung und den Konturen der Krystallnadeln, die durch perlschnurförmige Reihen von Hohlräumen deutlich markiert werden, bestimmen.

Die anderen nicht maximalen Vektoren sind der direkten Messung leider nicht zugänglich. Vielleicht wäre es möglich, die Verhältnisse der anderen Vektoren zu dem der maximalen K. G. aus Messungen der Dimensionen von Krystallen, die sich frei in der Flüssigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes bilden, abzuleiten. Sind die Verhältnisse zwischen den Vektoren der K. G. von der Temperatur unabhängig, so wäre die Aufgabe allgemein gelöst.

Zur Beurteilung der Geschwindigkeit des Prozesses der Krystallisation in tiefer unterkühlten Schmelzen genügt die Kenntnis des maximalen Vektors und seine Abhängigkeit von der Temperatur. Impft man eine unterkühlte Flüssigkeit in einem Punkte, so würde sich, wenn dieser freischwebend erhalten würde, eine Krystallkugel, bestehend aus vielen radial geordneten Säulen, um diesen Punkt bilden. Kennt man die Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur und die Verhältnisse der Wärmeabfuhr, so kann man zu beliebigen Zeiten den Radius der Kugel angeben.

2. Gebiet der stationären K. G. des Benzophenons.

J. H. van't Hoff[1]) hat auf die allgemeinen Bedingungen, unter denen eine Reaktion mit stationärer Geschwindigkeit sich vollziehen kann, hingewiesen. Im Falle der K. G. kann man mit seltener Bequemlichkeit nicht nur den Übergang von der stationären Bewegung der Krystallisationsgrenze zur beschleunigten oder verzögerten verfolgen, sondern auch bequem einige die Wärmeentwickelung und Wärmeabfuhr bedingende Faktoren ändern.

Impft man bis zu 0° unterkühltes Benzophenon, so bemerkt man

---

[1]) Études dynamiques chimiques. Seite 118—123.

besonders unterhalb 30°, dass die Krystallisation anfangs gleich nach Einimpfung der Modifikation I mit kleiner Geschwindigkeit beginnt; darauf wächst die Geschwindigkeit rasch an, und schon nach einigen Sekunden ist ein stationärer Bewegungszustand erreicht. Gleich nach der Impfung hat sich an der Krystallisationsgrenze noch nicht die unter den gegebenen Bedingungen höchst mögliche Temperatur eingestellt. Da bis zu 0° der Zeitraum der nicht stationären Bewegung ein sehr geringer ist, so stört das anfängliche Anwachsen der K. G. die Messung der stationären Bewegung in keiner Weise. Anders wird es bei tieferen Unterkühlungen.

Taucht man ein Glasrohr, gefüllt mit unterkühltem Benzophenon (3·5 mm innerer Durchmesser, 0·2 mm Wandstärke), in dem die Krystallisation mit maximaler Geschwindigkeit sich vollzieht, in ein Äther-Kohlensäurebad von — 70°, so wird die Krystallisation fast augenblicklich gehemmt. Wird ein Rohr von denselben Dimensionen in ein Äther-Kohlensäurebad von — 40° gestellt, so bilden sich zuerst spontan Kerne der Modifikation II des Benzophenons, impft man nun mit der Modifikation I, so bildet sich an der Impfstelle eine trübe Masse, an der sich eine dritte, sehr durchsichtige Modifikation bildet. Erwärmt sich nun allmählich das Bad, so bemerkt man, wenn nicht jene trübe Masse vollständig von der durchsichtigen umgeben ist, dass bei Erwärmung des Bades auf — 30° die sehr geringe K. G. der trüben Masse, Modifikation I, von ca. 1 mm pro Minute plötzlich schnell anzuwachsen beginnt und nach wenigen Sekunden mit fast maximaler K. G. das Rohr durchschreitet. In einem engeren Rohre (2 mm innerer Durchmesser, 0·1 mm Wandstärke) tritt dieses plötzliche Anwachsen der K. G. bei etwas höheren Werten der K. G. und der Badtemperatur — 22° ein. Je mehr man die Bedingungen der Wärmeabfuhr verbessert, bei desto höheren Temperaturen beginnt die beschleunigte Krystallisation.

Da sich über — 20° im Laufe einer Viertelstunde in 0·1 ccm Benzophenon keine Kerne bilden, so konnte recht bequem die Abhängigkeit der Temperatur des plötzlichen Anwachsens der K. G. der Modifikation I des Benzophenons von den Dimensionen der Röhren verfolgt werden. Zu diesem Zwecke wurden die Röhren in einem Bade, Alkohol und Kohlensäure im Dewarschen Becher, befestigt, auf eine Glasskala aufgestellt und zu passenden Zeiten die steigende Badtemperatur und die Lage der Grenze zwischen Flüssigkeit und Krystallisiertem abgelesen. Aus diesen Daten wurde dann die mittlere Badtemperatur und die zu dieser gehörige mittlere K. G. abgeleitet. Ein Rührer des Bades war, da die sich entwickelnden Kohlensäureblasen die Rührung besorgten, nicht nötig.

t	K. G.	t	K. G.
1.		2.	
Rohrdurchmesser 0·7 mm. Wandstärke 0·06 mm.		Rohrdurchmesser 0·6 mm. Wandstärke 0·08 mm.	
↑ — 15	3·7	↑ — 19·0	2·4
14·5	4·0	18·5	2·7
13·5	4·4	18·0	3·3
12·0	4·9	17·0	3·6
11·0	7·2	16·5	3·9
10·0	10·5	16·0	4·4
9	20	15·5	4·8
8·8	40	15·0	5·2
		14·5	5·9
		14·0	6·1
		13·5	7·0
		13·0	6·9
		12·5	7·5
		12·0	11·0
		11·5	49
		10·0	54
3.		4 a.	
Rohrdurchmesser 0·6 mm. Wandstärke 0·7 mm.		Rohrdurchmesser 1·0 mm. Wandstärke 1·5 mm.	
↑ — 16·1	3·5	↓ — 21·0	2·6
15·9	3·7	20·2	3·2
15·5	3·7	19·5	3·8
15·1	4·8	18·7	5·4
14·6	5·2	18·4	7·0
14·1	6·6	18·1	30
14·0	7·9		
14·0	25		
14·0	30		
4 b.		5.	
Rohrdurchmesser 1·0 mm. Wandstärke 1·5 mm.		Rohrdurchmesser 0·9 mm. Wandstärke 1·1 mm.	
↑ — 16·5	1·8	↓ — 20·7	1·5
15·5	2·2	20·0	1·9
14·5	2·6	19·1	3·3
13·5	2·7	18·4	5·4
12·9	3·0	18·0	10
12·4	3·2	18·0	20
11·5	20		

In beistehender Fig. 6 sind die oben tabellierten Resultate graphisch dargestellt, als Abscissen sind die Badtemperaturen, als Ordinaten die K. G. aufgetragen. Die mit Zahlen bezeichneten Kurven beziehen sich auf Versuche in Röhren verschiedener Dimensionen.

5a.

Rohrdurchm. 0·9 mm. Wandstärke 1·1 mm.

	t	K. G.
↓	— 20·0	2·0
	19·5	2·7
	19·1	3·0
	18·4	3·2
	17·5	4·7
	16·6	5·2
	16·1	7·9
	15·8	10
	15·5	30

5b.

Rohrdurchm. 0·9 mm. Wandstärke 1·1 mm.

	t	K. G.
↓	— 19·7	2·6
	19·2	3·2
	18·5	3·5
	17·6	4·3
	17·1	5·8
	16·8	7·5
	16·5	30
	16·5	50

6.

Rohrdurchm. 0·5 mm. Wandstärke 1·0 mm.

	t	K. G.
↑	— 14·9	4·2
	14·6	4·5
	14·2	5·0
	13·9	5·6
	13·5	6·7
	13·1	7·6
	13·0	9·0
	12·0	12·0
	11·7	13·2
	11·5	14·0
	11·2	19·8
	11·0	30·0
	11·0	40·0

7.

Rohrdurchm. 0·3 mm. Wandstärke 1·0 mm.

	t	K. G.
↑	— 7·5	7·8
	6·5	9·7
	6·0	12·3
	1·5	22·0
	+ 6·0	55·0
↓	— 3·5	15·0
	+ 1·0	32·0
	+ 5·0	46·0

Fig. 6.

Verfolgt man zuerst die K. G. bei steigender Temperatur in demselben Rohre, so bemerkt man, dass anfänglich eine Temperaturänderung einen relativ geringen Einfluss auf die K. G. hat, darauf kommt man zu einer Temperatur, bei der ein plötzliches Ansteigen der K. G. stattfindet. Bis zu dieser Temperatur ist die Krystallisationsgrenze ein glatter, sogar spiegelnder, zur Flüssigkeit hin gewölbter Meniskus. Im Momente der rapiden Zunahme der K. G. wird er gezackt. Zuerst krystallisierte die Flüssigkeit vollständig, die krystallisierte Masse ist recht homogen. Im Momente des Anwachsens der K. G. bleibt ein Teil der unterkühlten Flüssigkeit vorläufig flüssig.

Bei der Temperatur des plötzlichen Ansteigens der K. G. wird die bei der Krystallisation der ganzen in der Grenzschicht vorhandenen Flüssigkeit bei der vorhandenen Wärmeleitfähigkeit und unter dem herrschenden Temperaturgefälle noch gerade abgeführt. Oberhalb dieser Temperatur wird aber bei den gegebenen Verhältnissen der Wärmeleitung während der Krystallisation zu viel Wärme frei, als dass die Bewegung der Krystallisationsgrenze stationär bleiben könnte. Es beginnt ein schnelles Anwachsen auf den Wert der konstanten maximalen K. G., entsprechend der Temperatursteigerung auf die Schmelztemperatur in der Grenzschicht, ein.

Ändert man nun das Lumen des Glasrohres, so ändert man auch die Menge der bei der Krystallisation der Flüssigkeitscylinder von gleicher Höhe freiwerdenden Wärme. Je weiter das Rohr, bei um so tieferen Temperaturen und um so kleineren K. G. beginnt die Beschleunigung der Bewegung. In Röhren von 6 mm innerem Durchmesser tritt der Geschwindigkeitsanstieg bei -40^0 und fast unmerklicher K. G. ein, um mit abnehmendem Röhrendurchmesser zu höherem Werte der K. G. und höheren Temperaturen zu steigen.

Die Kurve *B* verbindet alle die Punkte des plötzlichen Ansteigens der K. G. in Röhren verschiedener Durchmesser. Für Glasröhren im Alkohol-Kohlensäurebade giebt die Kurve *B* die Grenze der stationären K. G. *B* würde bei besser leitenden Röhren und besser leitendem Badmaterial sich zu höheren Werten der K. G. verschieben. Oberhalb *B* sind unter den bezeichneten Bedingungen keine stationären Geschwindigkeiten möglich. Die K. G. bei momentaner, vollständiger Wärmeabfuhr deutet die Kurve *A* an, dieselbe stellt auch die wahre Abhängigkeit der K. G. von der Badtemperatur für den Fall von Gleichheit zwischen der Badtemperatur und der an der Krystallisationsgrenze dar.

Ist die K. G. bis in die Nähe der Kurve *B* gewachsen, so sind die kleinsten Änderungen in den Bedingungen der Wärmeabfuhr von

sehr grossem Einfluss auf die K. G. Die Kurven 4a und 4b beziehen sich auf dasselbe Rohr, in dem einmal die Krystallisationsgrenze sich aufwärts, das andere Mal abwärts bewegte. Bei derselben Badtemperatur sind die stationären K. G. sehr verschieden, und zwar die bei abwärts gerichteter Bewegung bei ca. 8° tieferer Badtemperatur grösser als bei aufwärts gerichteter Bewegung, weil die Bedingungen für Temperatursteigerung an der Krystallisationsgrenze bei abwärts gerichteter Bewegung wegen Mangel an Konvektionsströmungen günstiger sind, als bei aufwärts gerichteter Bewegung. Es wurde auch der Fall beobachtet, dass die Krystallisation bei abwärts gerichteter Bewegung nach Annahme beschleunigter Geschwindigkeit in die Biegung des U-Rohres gelangte und dann nach Übergang in die aufwärts gerichtete Bewegung wieder kleine stationäre Werte der Geschwindigkeit annahm.

3. Schmelzwärmen und spezifische Wärmen des Benzophenons, Apiols und Betols.

Hier mögen die Resultate einer kleinen kalorimetrischen Untersuchung Platz finden, die von Bedeutung sind bei der Beurteilung der Temperaturen, bei denen bei nicht erheblicher K. G. die Abnahme der K. G. erfolgen muss.

Apiol, Schmelzp. $29.26^{0}_{korr.}$ Die Untersuchung wurde im Quecksilberkalorimeter[1]) ausgeführt. Wasserwert des Kalorimeters 219·4. Spezifische Wärme der Glashülle 0·198.

Gewicht des Apiols	Gewicht des Glases	Änderung der Temp.	Änderung der Temp. des Kalorimeters	Korrektion	Δt korr.	C_p spezifische Wärme des Apiols	
19·46	5·77	0·11—19·75 = 19·64	— 0·647	+ 0·014	— 0·633	0·305	krystallis. 0·300.
„	„	0·10—20·34 = 20·34	— 0·575	— 0·022	0·597	0·295	
23·14	6·57	0·10—19·83 = 19·73	— 0·841	— 0·013	— 0·854	0·373	flüssig 0·382
19·73	4·96	0·05—19·77 = 19·72	— 0·740	— 0·015	— 0·755	0·391	
„	„	0·05—20·04 = 19·99	— 0·742	— 0·010	— 0·752	0·383	

12·227 g Apiol bei der Krystallisation + 1·350 Temperaturerhöhung + 0·021 korr.
12·221 g „ „ „ „ + 1·141 „ + 0·236 „

Gewicht des Glasgefässes 5·68 g.

dem entspricht die Schmelzwärme pro 1 g bei	22·4	25·14 cal.	} 25·2 cal.
	22·3	25·25 cal.	
Schmelzwärme des Apiols beim Schmelzp.	29·26°	25·8 cal.	

[1]) Petterson, Journ. f. prakt. Chemie 24, 157.

Benzophenon, Schmelzp. 48·5°.

Gewicht des Benzophen.	Gewicht des Glases	Änderung der Temp.	Δt Änderung der Temp. des Kalorim.	Korrektion	Δt korr.	c_p	
21·800	7·815	0·17—20·02 = 19·85	— 0·828	— 0·012	— 0·840	0·374	0·369 flüssig
„	„	0·20—19·84 = 19·64	— 0·800	— 0·012	— 0·812	0·363	
„	„	0·20—20·00 = 19·80	— 0·820	— 0·013	— 0·833	0·371	
„	„	0·10—19·76 = 19·66	— 0·630	— 0·020	— 0·650	0·273	0·271 krystall.
„	„	0·10—20·17 = 20·07	— 0·658	— 0·001	— 0·659	0·269	

Benzophenon			Δt	Korrekt.	Schmelzp. pro 1 g
9·601 g im Glasgefäss	bei 21·9	gaben bei der Krystallis.	0·891	0·053	21·43
9·598 g von 4·77 g	20·7	eine Änderung der Temp.	0·902	0·035	21·77
9·595 g „	20·7	des Kalorimeters Δt	0·916	0·023	21·82

Schmelzwärme des Benzophenons bei 48·5° 23·4 cal.

Betol, Schmelzp. 93°. Wasserkalorimeter. Wasserwert 1005·3. Spezifische Wärme des Glases 0·2. Gewicht des Glases 10·31 g.

Änderung der Temperatur	Temperaturänderung des Kalorimeters		c_p des krystallisierten Betols	
81·1—18·8 = 62·3	0·479	+ 0·010	0·300	0·299 von 20—80°
80·5—18·8 = 61·7	0·458	+ 0·020	0·298	
47·1—18·2 = 28·9	0·209	— 0·007	0·260	0·260 von 20—50°
46·1—18·1 = 28·0	0·203	— 0·008	0·260	
0·9—18·0 = 17·1	— 0·100	— 0·005	0·215	0·217 von 0—20°
0·3—17·8 = 17·5	— 0·102	— 0·007	0·219	

Wasserwert des Wasserkalorimeters 1101·5. Das, flüssiges Betol enthaltende, Glasgefäss wurde zuerst wie gewöhnlich im Quecksilberbade auf eine konstante Temperatur gebracht, bei den ersten der folgenden Versuche auf fast 0°, dann im Kalorimeter erwärmt; nach 5 Minuten war die konstante Temperatur des Kalorimeters erreicht, dann folgte durch Kernbildung Temperaturerhöhung, welche 20 Minuten andauerte, bis alles krystallisiert und die Schmelzwärme dem Kalorimeter abgegeben war.

Erwärmung	Temperaturänderung des Kalorimeters		c_p des flüssigen Betols	
0·3—17·7 = 17·4	— 0·120	— 0·008	0·267	
0·3—17·1 = 16·8	— 0·129	— 0·000	0·284	0·273 von 0°—20°
0·3—17·1 = 16·8	— 0·121	— 0·003	0·269	
Abkühlung				
73·3—18·0 = 55·3	+ 0·483	+ 0·000	0·338	0·338 von 20°—80°

Die Schmelzwärme des Betols pro 1 g wurde bei 18·1° zu 14·04 cal., bei 17·4° zu 13·99 cal. und bei 17·5° zu 14·35 cal. gefunden. Hieraus ergiebt sich die Schmelzwärme beim Schmelzp. 93° zu 18·0 cal.

Vergleicht man die spezifischen Wärmen des flüssigen c_p' und krystallisierten c_p'' Stoffes bei derselben Temperatur, so findet man, dass durchweg $c_p' > c_p''$ ist.

Für Betol liegen die Daten zur Verfolgung von $c_p' - c_p''$ von der Temperatur vor.

	c_p'	c_p''	$c_p' - c_p''$
0° —20°	0·273	0·217	0·056
20°—80°	0·338	0·300	0·038

$c_p' - c_p''$ nimmt also hier mit steigender Temperatur ab, während man erwarten sollte, dass $c_p' - c_p''$ mit steigender Temperatur zunimmt[1]). Die Werte von $c_p' - c_p''$ sind so klein, dass ein Fehler von 2°/₀ in der spezifischen Wärme schon genügen würde, um das Resultat der Unabhängigkeit $c_p' - c_p''$ von der Temperatur zu erhalten. Demnach bleibt die hier berührte Frage fürs erste unentschieden.

Eine Korrektion, der Wärmeverlust bei der Überführung ins Kalorimeter, ist hier nicht angebracht worden. Derselbe betrifft nur die spezifischen Wärmen, und zwar die der Krystalle und der Flüssigkeit in gleicher Weise. Durch Anbringung derselben würden die spezifischen Wärmen um ca. 1°/₀ grösser ausfallen, da aber diese Korrektion von manchen Umständen, die man während des Versuches nicht ganz in der Gewalt hat, abhängt, so war es angezeigt, ihre Anbringung zu unterlassen.

Diejenige Temperatur T', bei der im ersten Moment adiabatischer Krystallisation die Flüssigkeit vollständig unter Erreichung des Schmelzpunktes krystallisiert, ist durch die Gleichung $r_0 = \int_{T_1}^{T_0} c_p' \, dT$ gegeben. r_0 bezeichnet die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt T_0, c_p' die spezifische Wärme der Flüssigkeit. In erster Annäherung kann man hierfür setzen: $r_0 = c_m'(T_0 - T_1)$, wo c_m' die mittlere spezifische Wärme im Temperaturintervall $T_0 - T_1$ bezeichnet. Ist die Wärmeabfuhr im Vergleich zur Wärmebildung bei der Krystallisation erheblich, so wird der Abfall der K. G. bei Temperaturen oberhalb T_1 eintreten. Ersteres findet statt bei nicht erheblicher K. G. oder kleinem Rohrdurchmesser.

T_1 berechnet sich aus obigen Daten für Benzophenon zu $-15°$, für Apiol zu $-40°$ und für Betol zu $+40°$. Oberhalb dieser Temperaturen muss bei grösseren K. G. im engen Rohre und bei kleinen K. G. in Röhren beliebigen Durchmessers der Abfall der K. G. stattfinden.

---

[1]) Wied. Ann. **67**, 871 (1899).

Das wird auch durch die Erfahrung bestätigt, beim Benzophenon tritt der Abfall bei + 8°, beim Betol bei + 60° und bei Apiol bei — 2° ein[1]).

Die Krystallisationsgeschwindigkeiten verschiedener polymorpher Krystalle desselben Stoffes.

Die bisher erhaltenen Resultate machen es sehr wahrscheinlich, dass die Erscheinung der Polymorphie allen Stoffen eigentümlich ist. Lässt sich eine Flüssigkeit erheblich unterkühlen, so kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf rechnen, dass in verschiedenen Temperatur- und Druckgebieten verschiedene polymorphe Krystalle spontan auftreten werden; ausserdem treten bei der Krystallisation aus Lösungen häufig andere polymorphe Modifikationen als in den reinen Schmelzen auf.

Die beiden Faktoren, die die Unterkühlbarkeit einer Schmelze bestimmen, bestimmen auch die Möglichkeit der Bildung polymorpher Modifikationen.

Es sind die Anzahl der Krystallkeime, die sich bei gegebenem Druck und Temperatur in der Volumeneinheit der unterkühlten Flüssigkeit bilden (Kern- oder Keimzahl) und die K. G. Liegt der Fall vor, dass die Kernzahl nahe beim Schmelzpunkt einer Modifikation gross ist, und die K. G. derselben ebenfalls erheblich ist, die Schmelze sich also nur wenig unterkühlen lässt, dann ist, solange man langsam abkühlt, wenig Aussicht vorhanden, in Temperaturgebiete zu gelangen, in denen die K. G. dieser Modifikation und auch ihre Kernzahl klein geworden sind. Gelingt es aber bei schneller Abkühlung, dieses Gebiet ohne erhebliche Kernbildung zu durchschreiten, so erhält man die Flüssigkeit glasig, amorph. Erwärmt man nun langsam dieselbe, so bilden sich fast immer andere Modifikationen, als jene ursprüngliche.

Bringt man z. B. 1 g Mannit, Schmelzp. 166°, in ein Probierglas, schmilzt und lässt abkühlen, so tritt, wenn nicht früher, so doch bei 120°, sicher spontane Krystallisation ein, die mit erheblicher Geschwindigkeit sich fortpflanzt; die maximale K. G. beträgt 51 mm pro Min. Auch bei schnellerer Abkühlung des Probierglases in kaltem Wasser tritt immer die bekannte Modifikation des Mannits auf. Bläst man aber das geschlossene Ende des Probierglases zu einer Kugel von 3—4 cm Durchmesser auf, schmilzt in derselben 1 g Mannit, verteilt dann die Schmelze über der Glaswand und kühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser ab,

[1]) In Röhren vom inneren Durchmesser 1 mm ist die K. G. des Phosphors bei 0° noch sehr erheblich (ca. 1 m pro Sek.), obwohl hier $T_1 = 20°$ ist. Die frühere Angabe (diese Zeitschr. **23**, 328) beruht auf einem Irrtum.



so erhält man eine dünne Schicht glasigen Mannits auf der dünnen Glaswand. Im ersten Moment ist man überrascht, die Flüssigkeit scheinbar verschwinden zu sehen. Am nächsten Tage bemerkt man im amorphen Mannit eine sehr geringe Trübung, die mit der Zeit deutlicher wird. Man kann dann deutlich zwei verschiedene Arten von Krystallen, die mit den ursprünglichen nicht identisch sind, unterscheiden. Durch Erwärmung kann die Entglasung beschleunigt werden.

Ausser der an einzelnen Punkten eintretenden spontanen Krystallisation, die früher[1]) beschrieben und genauer untersucht wurde, giebt es noch eine andere Art des spontanen Auftretens von Krystallen, die recht allgemein zu sein scheint. Die Berührungsgrenze zwischen der unterkühlten Flüssigkeit und den Krystallen einer Modifikation wird bei tiefen Unterkühlungen sehr häufig der Ort spontaner Bildung der Krystalle einer anderen Modifikation. Es scheint hierbei gewöhnlich der Fall einzutreten, dass die Keimzahl der neuen Modifikation auf der Krystallisationsgrenze der ersten sehr gross ist. Jedenfalls tritt in der Mehrzahl der Fälle die neue Modifikation gleichzeitig und gleichmässig auf der ganzen Krystallisationsgrenze oder doch auf so grossen Teilen derselben auf, dass man dieser Grenzfläche eine sehr hohe Keimzahl zuschreiben muss.

In Abwesenheit jeder krystallisierten Phase sind immer Punkte die Orte spontaner Krystallbildung, in Gegenwart einer krystallisierten Phase kann bei tiefen Unterkühlungen die Grenzfläche zwischen den vorhandenen Phasen zum Ort der spontanen Bildung einer neuen Modifikation werden. Einige der diesen Fall betreffenden Beispiele werden im folgenden, siehe Benzophenon, Betol, beschrieben werden. Geeignete Demonstrationsobjekte sind Menthol, bei dem die Erscheinung schon bei geringen Unterkühlungen eintritt, und Hippursäure, Narkotin u. s. w.

Die nicht unerhebliche Anzahl verschiedener polymorpher Krystalle ein und desselben Stoffes macht es sehr wünschenswert, dieselben nach einer bestimmten Regel voneinander zu unterscheiden. Zu diesem Zwecke bieten sich die Schmelzpunkte der polymorphen Krystalle als bequemes Mittel dar. Im folgenden ist, wie früher, die Art der Krystalle mit dem höchsten Schmelzpunkte durch die Zahl I und die der folgenden durch die Zahlen II, III u. s. w. in der Reihenfolge der Schmelzpunkte kenntlich gemacht. Diese Bezeichnung hat noch einen anderen Vorteil: die Reihenfolge der Schmelzpunkte giebt auch die der relativen Stabilität der polymorphen Krystalle bei gegenseitiger Berührung. Die Dampf-

---

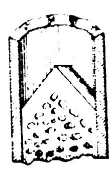
[1]) Diese Zeitschr. 25, 441 (1898).

spannungskurven jedes der polymorphen Krystalle schneiden beim Schmelzpunkt jedes der verschiedenen Krystalle die Dampfspannungskurve der Flüssigkeit, darum muss bei gleicher Temperatur der Krystall niederen Schmelzpunktes die höhere Dampfspannung besitzen, oder in Berührung mit dem Krystall höheren Schmelzpunktes sich in letzteren verwandeln. Es gilt dieses ganz allgemein, solange sich die Dampfspannungskurven der einzelnen Krystalle untereinander nicht schneiden. Liegt solch ein Schnittpunkt vor, so ist durch denselben ein Umwandlungspunkt gegeben, über dessen Vorhandensein die Beobachtung leicht Aufschluss ergiebt. Treten also im Temperaturgebiete der Schmelzpunkte verschiedener polymorpher Krystalle keine Umwandlungspunkte auf, so giebt die Reihenfolge der Schmelzpunkte die der relativen Stabilität der Krystalle bei gegenseitiger Berührung.

Benzophenon.

Das Benzophenon tritt in drei verschiedenen Modifikationen auf, von denen zwei vom Schmelzpunkt 48·5° I und vom Schmelzpunkt 25° III bekannt sind. Bei — 35° bilden sich spontan die trüben Kerne von III, impft man nun mit I, so bildet sich langsam I, etwas klarer als III. Gewöhnlich entsteht dann an der Grenze von I und der Flüssigkeit die neue Modifikation, welche fast ganz durchsichtig ist, nur schwach opalisiert. Erwärmt man nun das Rohr, so wird, wenn I und II in Berührung sind, III etwas über 20° durch Umwandlung in I noch trüber, im anderen Falle schmilzt III bei 25°. Bei weiterem Erwärmen wird die klare Masse II bei 45° trübe und schmilzt bei 48·5°. Ein Umwandlungspunkt liegt hier nicht vor, da I sich bei 45° nicht verändert. Wegen Umwandlung von II in I kann man den Schmelzpunkt von II nicht bestimmen, doch ist derselbe zwischen 45° und 48° zu suchen.

Hier möge noch eine Erscheinung, die bei der Krystallisation von III beobachtet wurde, erwähnt werden. Krystallisiert III im Rohre von 1—2 mm innerem Durchmesser, so besteht zwischen 10° und — 10° die Krystallisationsgrenze der monoklinen Modifikation III aus zwei gegeneinander geneigten spiegelnden Ebenen, deren Schnittlinien mit der Bildfläche die Geraden *A* und *B* geben (Fig. 7). Man bemerkt, dass sich im Abstande von 0·5 bis 1·0 mm von *A* und *B* im Krystall Hohlräume bilden, dieselben sind von unregelmässiger, abgerundeter Gestalt, ohne scharfe Ecken. Die 0·5 bis 1 mm dicke Schicht unter den spiegelnden Ebenen ist vollkommen durchsichtig, die tieferen Schichten sind ganz trüb durch jene kleinen Hohlräume. Auf der Fläche *A* und


Fig. 7.

B muss die Temperatur, wie aus den Werten der K. G. zu schliessen ist, 25° betragen. Bei der Abkühlung der oberen Schichten der Krystalle ziehen sich dieselben zusammen und üben einen Druck auf die untenliegenden Schichten aus, wodurch es bei gewissem Druck und Temperatur in einer bestimmten Fläche *C* zum Schmelzen und nochmaligen Krystallisieren kommen kann. Oberhalb 10° wird die Erscheinung undeutlich, bei 20° bleibt das einmal Krystallisierte auch späterhin fast klar.

Die K. G. der Modifikation I ist früher[1]) bestimmt worden. Im folgenden findet man die Bestimmungen für die Modifikation III, Schmelzpunkt 25°.

1. Rohr 1 mm innerer Durchmesser. Wandstärke 0·4 mm.

t	K. G.	K. G.
20 ↓	0·40	↑
10	1·73	1·66
5	2·40	2·45
0	2·49	2·51
— 5	2·14	
— 12	2·22	
— 16·5	1·82	
— 18·5	1·42	

2. Rohr 1 mm innerer Durchmesser. Wandstärke 0·2 mm.

t	K. G.	
16·5 ↓	0·93	± 0·08
12·0	1·56	± 0·02
7·3	1·96	± 0·05
4·0	2·01	± 0·10
0·0 ↑	2·02	± 0·02
— 19·0	1·32	± 0·2

3. Rohr 3 mm innerer Durchmesser. Wandstärke 0·2 mm.

t	K. G.
— 17·4	1·87
— 18·0	1·52
— 18·7	1·42

4. Rohr 5 mm innerer Durchmesser. Wandstärke 0·2 mm.

t	K. G.	
16·0 ↑	1·03	± 0·02
12·6	2·92	± 0·17
10·9	2·95	± 0·11
5·7	3·10	± 0·07
0·2	2·76	± 0·10

5. Rohr 1 mm innerer Durchmesser. Wandstärke 0·4 mm.

t	K. G.	
16·0 ↑	1·06	± 0·04
10·9	2·10	± 0·28
5·7	2·62	± 0·08
0·5	2·80	± 0·16

Im breitesten Rohre, Versuch 4, sind die grössten Werte der K. G. gefunden worden. Die maximale konstante K. G. des Benzophenons III ist wohl sehr nahe 3·00 mm pro Minute, während die des Benzophenons I 54·5 mm beträgt. Bei Ausführung mehrerer Bestimmungen unter denselben Bedingungen sind die Mittelwerte der Abweichungen ohne Rücksicht auf das Vorzeichen vom Mittel aus drei bis fünf Bestimmungen mit dem Zeichen ± neben dem Mittel verzeichnet. Man bemerkt, dass

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 152 (1897).

Fehler über 10% vorkommen. Diese Fehler sind wohl durch folgenden Umstand bedingt. Gewöhnlich wird besonders bei den engeren Röhren die ganze Rohrweite von einem Krystall eingenommen, dessen Lage sich, wie der Augenschein lehrt, mit der Zeit ändert. Es wurde also in aufeinanderfolgenden Zeiten nicht derselbe Vektor, sondern etwas verschieden gerichtete Vektoren der K.G. gemessen.

Das Gebiet der konstanten maximalen K.G. beginnt hier ca. 12° unterhalb des Schmelzpunktes 25° (breites Rohr), während es beim Benzophenon I bei 20° unterhalb des Schmelzpunktes 48° beginnt. Es ist das zu erwarten, weil beim Benzophenon III die Schmelzwärme um 12% und die K.G. fast 20 mal kleiner ist als beim Benzophenon I.

Apiol.

Bei —15° bilden sich schnell die Kerne einer Modifikation, die bei 27·5° schmilzt, während das käufliche Apiol bei 30·0° schmilzt. Es wurden für zwei Präparate verschiedener Provenienz in zwei Röhren verschiedener Dimensionen die K.G. der Modifikation I bestimmt. Bei der Mittelnahme wurde nicht zwischen auf- und abwärts gerichteter Bewegung unterschieden. Unterhalb —14° werden die Bestimmungen durch Kernbildung II unmöglich.

I. Schmelzpunkt 30·0°.

t	K.G.		*t*	K.G.	
1. Rohr 1 mm innerer Durchmesser. Wandstärke 1·0 mm.			2. Rohr 1 mm innerer Durchmesser. Wandstärke 0·4 mm.		
20·0	5·4	± 0·1	16·0	6·28	± 0·11
15·0	6·67	± 0·06	8·0	7·14	± 0·04
10·0	7·09	± 0·08	0·0	7·14	± 0·03
5·0	7·09	± 0·07	— 5·0	6·30	± 0·10
0·0	7·13	± 0·07			
— 5·0	5·55	± 0·06			
— 10·0	4·61	± 0·09			

II. Schmelzpunkt 27·5°. Rohr wie bei 2.

t	K.G.
17·2 ↑	9·4
15·0	12·8
13·5	13·6
10·0	14·5
4·0 ↓	14·2
0·0	14·5
— 5·0	14·3
— 14·0	14·5

Beim Apiol beträgt die konstante maximale K. G. für I 7·1 mm und für II 14·3 mm pro Minute. Die K. G. der stabileren Modifikation ist also kleiner als die der anderen, während beim Benzophenon das Umgekehrte festgestellt wurde. Die Temperatur, bei der die K. G. unabhängig von der Unterkühlung wird, liegt für beide Modifikationen bei 13·0°, für Apiol I 17° und für Apiol II 14·5° unterhalb des Schmelzpunkts.

Impft man zwischen 27° und 24° die Modifikation II mit der Modifikation I, so bemerkt man eine deutliche Trübung von II. Doch geht die Umwandlung von II in I sehr langsam vor sich, die Umwandlungsgeschwindigkeit ist kleiner als 0·2 mm pro Minute, ausserdem ist die Umwandlungsgrenze verwaschen. Beim Erwärmen über 28° schmilzt alles bis auf den Teil, der sich bei der Impfung trübte.

Salol.

Das Salol krystallisiert in mindestens drei verschiedenen Modifikationen, deren Schmelzpunkte folgende sind. Salol I 42·0°, II 38·8° und III 28·5°. Das gewöhnliche, käufliche Präparat besteht aus den Krystallen I. II bildet sich zwischen 37 und 0° zuweilen an der Grenze von I und flüssigem Salol, und III entsteht beim Abkühlen des flüssigen Salols auf — 20°, bei dieser Temperatur bilden sich in 1 Minute eine bedeutende Anzahl von Kernen und, wie es scheint, ausschliesslich solche von III.

Beim Salol ordnen sich, wie man aus den Tabellen ersieht, die K. G. der verschiedenen Modifikationen in die Reihenfolge der Schmelzpunkte, und zwar hat die stabilste die grösste K. G. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von II in I ist auch in der Nähe des Schmelzpunktes

I. Schmelzpunkt 42° [1]).

	Rohr 6 mm innerer Durchmesser. 0·2 mm Wandstärke.		Rohr 1 mm innerer Durchmesser. 0·5 mm Wandstärke.	
t	K. G.		K. G.	
20·6 ↑	3·46	± 0·15		
16·1 ↓	3·42	± 0·02	↓ 3·41	± 0·03
16·1 ↑	3·45	± 0·03	↑ 3·43	± 0·01
10·0	3·48	± 0·06		
3·7	3·35	± 0·03		
0·0	3·38	± 0·06		

[1]) Früher wurden bei der Untersuchung eines anderen Präparats im 1 mm-Rohr um ca. 10% höhere Werte der K. G. erhalten. Es ist möglich, dass es sich hier um zwei verschiedene Modifikationen handelt (diese Zeitschr. 27, 158. 1897).

II. Schmelzpunkt 38·8[1]).

Rohr 1 mm innerer Durchmesser.
0·5 mm Wandstärke.

t	K. G.
27	1·0
20	1·0
0	1·0

III. Schmelzpunkt 28·3[2]).

Rohr 1 mm innerer Durchmesser.
0·5 mm Wandstärke.

t	K. G.
25·0	0·07
15·0	0·27
0·0	0·20

von II eine sehr geringe. Jedenfalls viel kleiner als die von Apiol II in I. Dagegen scheint die von III in I in der Nähe von 28° nicht unerheblich, vielleicht sogar grösser, als die K. G. von I zu sein.

Betol.

Man kann ausser dem käuflichen bei 95° schmelzenden Betol I leicht noch drei andere Arten polymorpher Krystalle des Betols herstellen, wenn man auf ein Deckgläschen einen Tropfen Betol bringt, und diesen mit einem anderen Deckgläschen bedeckt. Kühlt man dann auf 20° ab, so entstehen nur weisse undurchsichtige Scheiben vom Schmelzpunkte 91° IV. Erwärmt man das Präparat auf 40°, so bemerkt man an der Grenze von IV die Bildung einer durchsichtigen atlasglänzenden Modifikation, die in Form eines regelmässigen Ringes die undurchsichtige Scheibe IV umschliesst. Diese Modifikation schmilzt bei 93° III. Durch successives Erwärmen auf 40° und Abkühlen auf 20° kann man leicht Scheiben, bestehend aus undurchsichtigen und durchsichtigen, atlasglänzenden Ringen erhalten. Beim Erwärmen auf 91° gehen diese zierlichen Gebilde plötzlich in ihre Negative über, indem die undurchsichtigen Ringe schmelzen und dadurch die früher durchsichtigeren jetzt undurchsichtiger erscheinen. Die Krystallisationsgrenze von IV ist also der spontanen Bildung von III ganz besonders günstig.

Ausserdem bilden sich spontan über 40° noch in geringer Anzahl die Kerne einer fast ganz durchsichtigen Modifikation, die wie I bei 95° schmilzt, sich aber von I betreffs der K. G. unterscheidet. Zur Schmelzpunktsbestimmung empfiehlt es sich, das Präparat in ein grosses

[1]) II Bildet sich an der Krystallisationsgrenze von I, wodurch die Bewegung der Krystallisationsgrenze allmählich von den Werten der K. G. I auf die von II fiel. Erwärmte man, nachdem die K. G. ihren minimalen Wert angenommen hatte, auf 39°, so schmolzen die zuletzt gebildeten Schichten vollständig, die Schichten, die sich aber mit einer zwischen der K. G. I und II liegenden Geschwindigkeit gebildet hatten, schmolzen nur zum Teil. Es beziehen sich also diese K. G. nicht auf denselben Krystall.

[2]) Wegen zu kleiner K. G. ist hier die konstante maximale K. G. nicht erreicht.

Probierglas zu bringen, dasselbe durch Einführung eines Wattebausches zu schliessen und im Wasserbade zu erwärmen.

Über die K. G. der vier Modifikationen geben folgende Messungen Aufschluss. Die von I wurde im Glasrohr mit Kupfereinlage bestimmt. Die von II und III wurden auf einer abgeschliffenen Silberplatte, bedeckt mit einem netzförmig geteilten Deckgläschen, bestimmt. Um dieses System schnell auf die Temperatur des Bades, bei der die Bestimmung ausgeführt werden sollte, zu bringen, wurde nach der Kernbildung das Silberplättchen in eine Dose mit dickem Kupferboden gebracht und der Zeitmoment des Eintauchens der Dose ins Wasserbad notiert. Nach 2—5 Minuten wurde dann die Dose auf 0° abgekühlt und die Lage der Krystallisationsgrenze bestimmt. Die K. G. von IV wurde von Herrn cand. chem. V. Kultascheff in zwei sehr dünnwandigen Glasröhren bestimmt. Die Bildung von III wurde hier nicht beobachtet. Das Rohr *a* hatte einen inneren Durchmesser von 0·03 mm und eine Wandstärke von 0·006 mm und das Rohr *b* einen inneren Durchmesser von 0·011 mm und eine Wandstärke von 0·0023 mm. Die Ablesungen der Krystallisationsgrenze auf einer Glasskala wurde mit dem Mikroskop ausgeführt. Die hier mitgeteilten Werte der K. G. von IV sind aus den Mittelwerten zahlreicher Beobachtungen interpoliert. Man bemerkt, dass die K. G. in den beiden Röhren *a* und *b* recht verschieden sind, erst bei 17·5° fallen dieselben zusammen. Dieses Resultat ist für die Bestimmung der K. G. bei tieferen Unterkühlungen recht ungünstig. Das Rohr *b* ist so fein, dass man mit demselben schon kaum manipulieren kann, und doch war es noch so dick, dass auch hier noch sicher eine erhebliche Differenz zwischen Badtemperatur und der Temperatur an der Krystallisationsgrenze existiert.

I.		II.		III.	IV.	
Schmelzp. 95°.		Schmelzp. 95°. Klare Modifikation.		Schmelzp. 93°.	Schmelzp. 91°.	
					Rohr b.	Rohr a.
t	K. G.	*t*	K. G.	K. G.	K. G.	K. G.
80·5	0·92	84·8	4·1?	0·15	—	—
78·0	1·05	68·6	—	0·43	0·332	—
76·0	1·00	67·1	0·66	0·40	0·230	—
74·5	1·00	62·3	—	0·50	0·221	—
73·5	0·98	59·0	—	0·40	0·209	0·18
72·5	0·95	46·0	—	0·28	0·085	0·065
68·0	0·86	40·0	—	0·18	0·048	0·041
67·5	0·83	35·5	—	0·13	0·040	0·025
66·1	0·80	29·2	—	0·09	0·032	0·011
65·2	0·50	24·6	—	0·06	0·020	0·009
		17·5	—	—	0·00166	0·00166

Die früher (Wied. Ann. **62**, 292) bei niedrigen Temperaturen ausgeführten Messungen am Betol beziehen sich auf die Modifikation III, dieselben schliessen sich den neuen Bestimmungen der K. G. von III an.

In einer früheren Mitteilung (diese Zeitschr. **25**, 446—449) sind die hier mit IV und III bezeichneten Modifikationen mit I und II bezeichnet. Damals konnte in den dickeren Röhren kein deutlicher Unterschied in den Schmelzpunkten der beiden Modifikationen bemerkt werden.

Wegen zu kleiner K. G. ist hier nirgends die maximale konstante K. G. erreicht.

Geschwindigkeit der Umwandlung von Benzophenon III in I.

Impft man bei 18°—20° ein mit flüssigem Benzophenon beschicktes U-Rohr mit den Benzophenonkrystallen III Schmelzpunkt 25·2°, so bildet sich im Rohre langsam eine recht klare Krystallmasse, deren Umwandlungsgeschwindigkeit in I nach der Impfung mit I man recht bequem verfolgen kann. Die Bildung einer 20 cm langen Säule von III nimmt unter diesen Bedingungen ca. 4 Stunden in Anspruch, ungefähr die Hälfte der Füllungen geht durch spontane Bildung von I verloren. Es wurden zwei verschiedene Arten von Röhren, 2 mm innerer Durchmesser, 0·3 mm Wandstärke, a., und 1 mm innerer Durchmesser, 0·2 mm Wandstärke, b., verwandt. Unter Länge ist die von der Umwandlungsgrenze, Grenze zwischen der klaren und getrübten Masse, in der Zeit z Sekunden durchschrittenen Anzahl mm notiert. Die Richtung der Bewegung ist durch Pfeile angedeutet.

t		Länge	Zeit in Sekunden	K. G. pro Minute
24·8	a. ↓	10 mm	10, 11, 10, 10, 10	58·8 ± 1·2
	a. ↑	10	10, 10, 10, 10, 10, 11	58·8 ± 1·2
23·8	b. ↓	10	11, 10, 9, 10, 9	61·2 ± 3·7
	b. ↑	10	10, 9, 9, 11, 9	62·4 ± 4·3
22·3	a. ↓	10	10, 9, 10, 10, 10	61·2 ± 1·8
	a. ↑	10	10, 9, 10, 10, 11, 10	60·0 ± 1·8
21·0	b. ↓	10	12, 12, 11, 12, 13	50·0 ± 1·5
	b. ↑	10	11, 12, 10, 13, 13	51·0 ± 3·0
19·4	a. ↓	10	15, 16, 18, 18, 15	35·8 ± 1·5
	a. ↑	10	18, 19, 19, 16, 14, 17	34·9 ± 3·0
19·4	a. ↓	10	16·5, 16·5, 15·5	37·0 ± 1·0
	b. ↑	10	17·5, 16·0, 15·0	37·0 ± 1·7
18·8	b. ↓			12·9 ± 0·4
17·6	b. ↓			8·1 ± 0·13
16·0	b. ↓			4·5 ± 0·2
14·5	b. ↓			3·0 ± 0·2

Bei der Umwandlung von III in I tritt durch Vakuolenbildung eine sehr deutliche Trübung ein. Die Umwandlungsgrenze ist bei 24·8° am deutlichsten, bei dieser Temperatur ist die Grenze ein spiegelnder, nach III hin gewölbter Meniskus. Bei 22° ist die Grenze ebenfalls gut erhalten, aber fast horizontal. Unterhalb 20° wird die Grenze undeutlicher und geht in einen ausserordentlich stark nach III hin gewölbten Meniskus über, unterhalb 15° werden die Messungen wegen Undeutlichkeit der Grenze unsicher.

Folgende Tab. und beistehende Fig. 8 geben eine bequeme Übersicht der Resultate.

t	K. G.
24·8	58·0
23·8	61·8
22·3	60·6
21·0	50·5
19·4	36·2
18·8	12·9
17·6	8·1
16·0	4·5
14·5	3·0

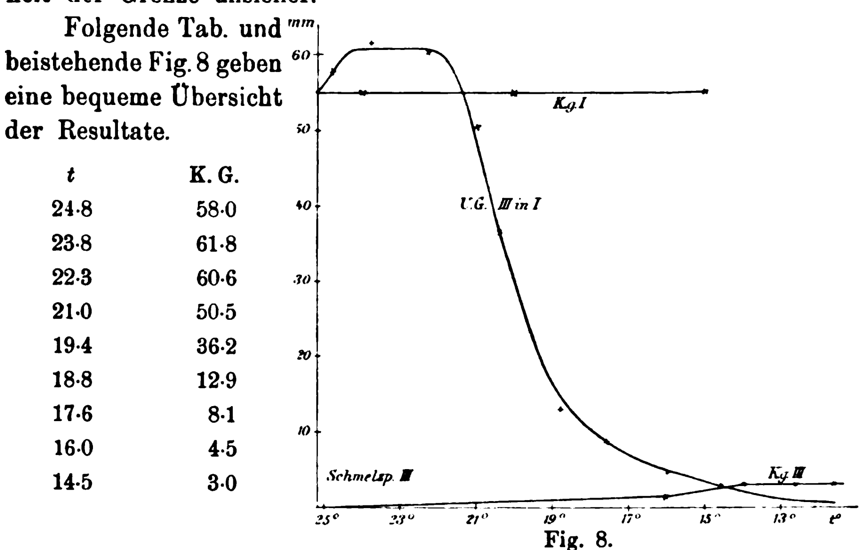


Fig. 8.

Vom Schmelzpunkt 25·2° steigt die Kurve der Umwandlungsgeschwindigkeiten von III in I etwas an. Beim Schmelzpunkt von III ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von III in I jedenfalls sehr wenig von der K. G. der Krystalle I unterschieden. Schon bei 24°, also nur 1° unter dem Schmelzpunkt, wird schon ein konstanter maximaler Wert der Umwandlungsgeschwindigkeit ca. 61 mm pro Minute erreicht. Von 22° an beginnt der Abfall der Umwandlungsgeschwindigkeit. Die Kurve der Umwandlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Badtemperatur gleicht in allen wesentlichen Teilen der der K. G., auch hier hat man einen aufsteigenden Ast, dann einen der Temperaturaxe parallel laufenden und schliesslich einen abfallenden. Da die Umwandlungswärme polymorpher Krystalle viel kleiner ist als die Schmelzwärme, hier ca. zehnmal, so erstreckt sich der aufsteigende Ast der Kurve der Umwandlungsgeschwindigkeit über ein viel kleineres Temperaturintervall als bei der K. G., derselbe erstreckt sich hier über 1°, während sich derselbe bei der K. G. von I über 20° erstreckt. Ebenso ist auch der

horizontale Teil der Kurve der Umwandlungsgeschwindigkeit, entsprechend der kleinen Reaktionswärme, viel weniger ausgebildet als dieser Teil der Kurve der K. G. Jener erstreckt sich nur über 2°, während dieser sich über ca. 40° erstreckt.

Die Umwandlungswärme pro 1 g von III in I beträgt nach Tanatar[1]) $3{\cdot}2 \pm 0{\cdot}3$ cal. Nimmt man an, dass die spezifische Wärme von III zwischen der des flüssigen Benzophenons und der von I liegt, also ca. 0·32 beträgt, so ergiebt sich die Temperatur, bei der während adiabatischer Umwandlung die Umwandlungswärme nicht mehr hinreicht, um im ersten Moment die Temperatur der sich umwandelnden Schicht auf den Schmelzpunkt der sich umwandelnden Modifikation zu heben, zu 15° $\left(\frac{3{\cdot}2}{0{\cdot}32} = 10^{\circ}\right.$ unter $\left.25^{\circ}\right)$. Dementsprechend müsste der Abfall der Umwandlungsgeschwindigkeit, da der Prozess in Wirklichkeit nicht adiabatisch verläuft, schon oberhalb 15° eintreten. In Wirklichkeit beginnt der Abfall in Röhren der hier benutzten Dimensionen bei ca. 21°.

Beim Benzophenon ist die maximale konstante Umwandlungsgeschwindigkeit von III in I bedeutend grösser als die K. G. von III, ca. zwanzigmal grösser, und etwas grösser als die K. G. von I. Um des letzteren Grössenverhältnisses ganz sicher zu sein, wurde die K. G. von I bei 25° an denselben Füllungen der Röhren, an denen die Umwandlungsgeschwindigkeiten bestimmt worden waren, bestimmt, es ergab sich im Mittel die K. G. von I wieder zu 55 mm pro Minute.

Diese Grössenverhältnisse der U. G. und K. G. lassen einen Schluss betreffs des Mechanismus der Umwandlung zu. Würde bei der Umwandlung zuerst III schmelzen und dann I in der Schmelze wachsen, so könnte gemäss den Ausführungen Seite 55 die U. G. von III nicht grösser sein, als die maximale konstante Schmelzgeschwindigkeit von III 3 mm. Geht dagegen die Umwandlung von III in I unvermittelt, ohne den flüssigen Zustand zu passieren, vor sich, so ist jener hohe Wert der maximalen konstanten U. G. 61 mm möglich.

Beim Apiol war die U. G. von III in I sehr viel kleiner als die maximalen konstanten K. G. von II oder I. Würde man Fälle finden, bei denen die maximale konstante U. G. entweder mit der K. G. von II, während K. G. I $>$ K. G. II, oder mit der K. G. von I übereinstimmt, während K. G. I $<$ K. G. II, so wäre in einem solchen Falle die unvermittelte Umwandlung so gut wie ausgeschlossen.

[1]) Journal der russ. Ges. (1) 24, 621; Beiblätter 17, 628.

$\frac{\text{10. März}}{\text{26. Febr.}}$ 1899.

Ueber die galvanische Polarisation in den Lösungen der Alkalisulfate.

Von

Hans Jahn.

(Mit 1 Figur im Text.)

Am Schlusse meiner letzten Abhandlung über galvanische Polarisation[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass die Polarisation in den Lösungen der Alkalisulfate von der Stromintensität abhängt, und dass diese Abhängigkeit durch eine ganz analoge logarithmische Formel normiert wird, wie die für die Polarisation in verdünnten Säuren. Während es aber für die verdünnten Säuren möglich war, die auf Grund galvanometrischer Messungen für die Polarisation bei 0° und bei 40° aufgestellte logarithmische Formel durch kalorimetrische Messungen zu prüfen, musste ich diese kalorimetrische Prüfung der für die Polarisation in verdünnten Alkalisulfatlösungen aufgestellten logarithmischen Formeln schuldig bleiben, da der Strom, welchen die vier in dem Kalorimeter verpackten Warren de la Rueschen Elemente bei gleichzeitiger Zerlegung eines Alkalisulfates lieferten, viel zu schwach war, um einigermassen zuverlässige Wärmemessungen durchführen zu können.

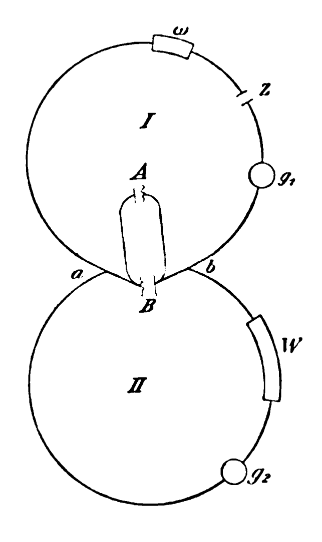
Es ist mir nun gelungen, das Wärmeäquivalent der Polarisation in Alkalisulfatlösungen durch eine einfache Modifikation des Versuchsverfahrens zu ermitteln, und die nachfolgenden Blätter sind dazu bestimmt, die in der ersten Abhandlung gelassene Lücke auszufüllen.

Das angewendete Versuchsverfahren bestand einfach darin, dass ich statt einer Batterie von vier Warren de la Rueschen Elementen deren zwei verwendete, von denen die eine sich im Kalorimeter befand, während die andere auf 0° abgekühlte und ausserhalb des Kalorimeters befindliche Batterie hinter die erste Batterie geschaltet wurde. Die Schaltung ist durch die beistehende schematische Darstellung erläutert.

Die Batterie *B* befindet sich in dem Eiskalorimeter, die auf 0° abgekühlte Batterie *A* ausserhalb desselben. In den Punkten *a* und *b* verzweigt sich der von den beiden Batterien kommende Strom einer-

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 385ff. (1898).

seits in den Stromkreis I, der einen Widerstand w von ca. 100 S. E., die Zersetzungszelle Z und das auf Amp. geaichte Galvanometer G_1 enthält; anderseits in den Stromkreis II, in welchem sich der sehr grosse Widerstand W (ca. 500 000 S. E.) und das auf Volt geaichte Galvanometer G_2 befindet. Zur Bestimmung der Gesamtwärme der beiden Batterien ohne Polarisation wurde die Zersetzungszelle Z aus dem Stromkreis I ausgeschaltet, so dass der Strom den Widerstand w allein durchfloss. Beträgt die Stromintensität I_1 Amp., die Potentialdifferenz zwischen den beiden Punkten a und b Δ_1 Volt, und die von der Batterie B während der Dauer des Stromschlusses an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge w_1 cal., so erhält man für die auf die Stromeinheit (0·01 Ampère) bezogene Gesamtwärme der beiden Batterien:



$$W = \frac{0{\cdot}01}{I_1}\,[2\,w_1 + \alpha\, I_1\, \Delta_1\, t]\ \text{cal.},$$

wenn α das Wärmeäquivalent eines Volt-Amp. (0·2362 cal.) und t die in Sekunden gemessene Dauer des Stromschlusses bezeichnet. Die letztere betrug ausnahmslos 3600 Sekunden. Nunmehr wurde die Batterie B aus dem Kalorimeter entfernt, durch die Batterie A ersetzt und die Gesamtwärme noch einmal auf dieselbe Weise ermittelt.

Dieses Verfahren ist natürlich nur anwendbar, wenn der innere Widerstand der beiden Batterien angenähert gleich gross ist, was fast ausnahmslos der Fall war. Um aber von dieser immerhin misslichen Annahme unabhängig zu sein, habe ich dieses Verfahren nur einmal angewendet. Ich zog es vor, die Gesamtwärme für jede Batterie einzeln zu bestimmen. Stellte sich bei diesen Versuchen heraus, dass die beiden Batterien bei unverändertem Widerstand in dem Stromkreis I Ströme von gleicher Intensität lieferten und auch dieselbe Wärmemenge an das Kalorimeter abgeben, so konnte man ihnen unbedenklich denselben inneren Widerstand zuschreiben und bei den späteren Rechnungen annehmen, dass immer die Hälfte der von der gesamten Batterie entwickelten Wärmemenge direkt durch das Kalorimeter gemessen wurde.

Zur Messung des Wärmeäquivalents der Polarisation wurde Batterie B im Kalorimeter belassen, Batterie A ausserhalb des Kalorimeters auf 0° abgekühlt und hinter die Batterie B geschaltet, so dass der Strom

beider Batterien den Stromkreis durchfloss. In dem Stromkreis I befand sich dann ausser dem Widerstand w die für alle früheren Versuche benutzte kleine Zersetzungszelle mit ringförmigen, sorgfältig platinierten Platinelektroden. Es war nun aber nicht statthaft, wie bei den früheren Versuchen mit normaler Schwefelsäure, den Widerstand der mit $^1/_8$-norm. Lösungen der Alkalisulfate beschickten Zersetzungszelle gegenüber dem bei der Bestimmung der Gesamtwärme der Batterie in dem Stromkreis I befindlichen Widerstand w einfach zu vernachlässigen. Wohl aber konnte man annehmen, dass sich der Widerstand der Zersetzungszelle während der Elektrolyse durch die immerhin schwachen Ströme nicht wesentlich ändern wird, so dass der mittels Telephon und Wechselströme ermittelten Widerstand der mit der betreffenden Salzlösung beschickten Zersetzungszelle ohne Bedenken in Rechnung gesetzt werden konnte.

Diese Widerstände, die im folgenden mit r' bezeichnet sind, betrugen nach den gütigst von Hrn. Dr. W. Roth ausgeführten Messungen:

für $^1/_9$-norm. Natriumsulfatlösung	bei 0°	7·875 Ω
	bei 40°	3·192
für $^1/_8$-norm. Lithiumsulfatlösung	bei 0°	10·398 Ω
	bei 40°	4·230
für $^1/_8$-n. Ammoniumsulfatlösung	bei 0°	6·025 Ω
	bei 40°	2·678

Hat die Stromintensität während der Elektrolyse des jeweiligen Salzes I Amp. betragen, dann sind in dem Stromkreis I, dessen Widerstand $(r + r')$ Ohm beträgt:

$$\alpha I^2 (r + r') t \text{ cal.}$$

als Joule-Wärme entwickelt worden. Der Summand $\alpha I^2 r t$ ist durch die Messungen bei der Bestimmung der Gesamtwärme der beiden Batterien bekannt, derselbe ist einfach gleich:

$$\frac{(\alpha I_1 \Delta_1 t) I^2}{I_1^2}.$$

Sind ferner von der in dem Kalorimeter befindlichen Batterie w cal. entwickelt worden, so beträgt die von der Doppelbatterie entwickelte Gesamtwärme, bezogen auf unsere Stromeinheit (0·01 Amp.):

$$\frac{[2w + \alpha I^2 (r + r') t]\, 0{\cdot}01}{I} \text{ cal.}$$

Die Differenz der Gesamtwärme beider Batterien ohne Polarisation weniger diese Wärmemenge giebt dann das Wärmeäquivalent der der Polarisation entsprechenden Stromenergie für die Stromeinheit.



Ist der innere Widerstand der beiden Batterien nicht identisch, so gestaltet sich die Berechnung der von der Doppelbatterie entwickelten Wärmemenge etwas umständlicher, lässt sich aber ohne Schwierigkeit mit voller Schärfe ausführen.

Das dabei einzuhaltende Rechnungsverfahren wird am besten an einem Zahlenbeispiel erläutert werden.

Die Bestimmung der Gesamtwärme zweier Batterien ohne Polarisation ergab die folgenden Resultate:

I_1	$I_1 \Delta_1$	w_1	$w_1 + \alpha_1 I_1 \Delta_1 t$	W
		Batterie *A*.		
0·015235	0·023638	34·75 cal.	54·85 cal.	36·00 cal.
		Batterie *B*.		
0·015874	0·025425	35·62 cal.	57·24 cal.	36·06 cal.
0·015770	0·025284	35·66	57·16	36·25
				Mittel 36·10 cal.

Man belässt die Batterie *A* während der Messungen des Wärmeverlustes der Batterie in dem Kalorimeter, so dass die von dieser Batterie entwickelte Wärmemenge immer direkt gemessen wird. Die von der Batterie *B* während des Durchganges eines gleichstarken Stromes entwickelte Wärmemenge wird dann mit Hilfe der obigen Versuchsdaten auf die folgende Weise berechnet.

Die gesuchte Wärmemenge w' ist gleich der Summe zweier Wärmemengen, von denen die eine dem Quadrat, die andere der einfachen Potenz der Stromintensität proportional ist, also:

$$w' = \beta I^2 + \gamma I.$$

Die der einfachen Potenz der Stromintensität proportionale Wärmemenge ist nun aber nach dem bekannten Satze von v. Helmholtz gleich der Differenz aus der Gesamtwärme W vermindert um die Stromwärme

$$\alpha E I t$$

der Batterie, wenn E die elektromotorische Kraft der Batterie bezeichnet. Im Mittel zahlreicher Messungen betrug dieselbe:

$$E = 4{\cdot}037 \text{ Volt},$$

und zwar war dieses E während der Dauer der ganzen mit der Batterie durchgeführten Versuchsreihe konstant. Daraus berechnet sich für unsere Stromeinheit die Stromwärme der Batterie zu:

34·33 cal.,

und da die Gesamtwärme zu

36·10 cal.

gefunden wurde, beträgt die der einfachen Potenz der Stromintensität



proportionale Wärmeentwickelung:

1·77 cal.

Es wurden nun von der Batterie *B* bei dem ersten Versuch im ganzen 35·62 cal.
entwickelt. Davon entfallen

$$1{\cdot}77 . \frac{0{\cdot}015874}{0{\cdot}01} = 2{\cdot}81 \text{ cal.}$$

auf die der einfachen Potenz der Stromintensität proportionale Wärmetönung, so dass 32·81 cal.
als dem Quadrat der Stromintensität proportionale Wärmetönung übrig bleibt. Der Stromeinheit entspricht daher eine Joule-Wärme von:

$$32{\cdot}81 \left[\frac{0{\cdot}01}{0{\cdot}015874}\right]^2 = 13{\cdot}02 \text{ cal.}$$

Aus den Daten des zweiten Versuches berechnet sich für diese Wärmemenge der Wert 13·22 cal.
Die von der Batterie entwickelte Joule-Wärme beträgt also für die Stromeinheit im Mittel dieser beiden Versuche:

13·12 cal.

Die bei beliebiger Stromintensität *I* von der Batterie *B* entwickelte Wärmemenge wird demnach durch die Formel gegeben:

$$w' = \left[1{\cdot}77 \frac{I}{0{\cdot}01} + 13{\cdot}12 \left(\frac{I}{0{\cdot}01}\right)^2\right] \text{cal.}$$

Es versteht sich von selbst, dass diese Rechnung nur so lange brauchbare Resultate liefern kann, als die Batterie keine wesentlichen Änderungen ihres inneren Widerstandes erlitten hat. Die Batterien wurden aus diesem Grunde für jede Versuchsreihe frisch gefüllt. Die erste der obigen mit der Batterie *B* ausgeführten Messungen war vor, die zweite nach der Bestimmung der Polarisation ausgeführt worden. Die sehr angenäherte Übereinstimmung der beiden Joule-Wärmen beweist, dass die Batterie sich nicht wesentlich geändert hatte, verbürgt also zugleich die Zuverlässigkeit der berechneten Wärmetönungen.

Es mögen nunmehr die Resultate der Messungen für das Wärmeäquivalent der Polarisation in den genannten Alkalisulfatlösungen folgen.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnen:

I die in Ampère gemessene Stromintensität,

$I\Delta$ die in Volt-Ampère gemessene Stromenergie,

w die direkt gemessene Wärmemenge,

$2w + aI\Delta t$, bez. $w + w' + aI\Delta t$ die auf die Stromintensität I bezügliche Gesamtwärme,

W die auf die Stromeinheit (0·01 Amp.) bezügliche Gesamtwärme.



$^1/_8$-normale Natriumsulfatlösung.

Tabelle 1.

Polarisation bei 0°.

I	$I\Delta$	w	$2w + \alpha I \Delta t$	W
	Gesamtwärme ohne Polarisation.			
	Vor der Messung der Polarisation.			
	Batterie *A* im Kalorimeter.			
0·017287	0·030672	49·05 cal.	124·18 cal.	71·83 cal.
	Batterie *B* im Kalorimeter.			
0·017494	0·031206	49·84 cal.	126·22 cal.	72·15 cal.
	Nach der Messung der Polarisation.			
	Batterie *B* im Kalorimeter.			
0·018368	0·034466	51·60 cal.	132·51 cal.	72·14 cal.
			Mittel	72·04 cal.
		Polarisation.		
0·011897	0·046306	23·22 cal.	85·82 cal.	72·13 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	12·27 cal.		
	$\alpha I^2 r' t$ =	0·95		
	$2w$ =	46·44		
		59·66 cal.		
	für $I = 0{\cdot}01$ Amp.	50·26		
	Gesamtwärme	72·04		
	Wärmeverlust	21·78 cal.		
		II.		
0·011797	0·045536	23·26 cal.	85·24 cal.	72·26 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	12·07 cal.		
	$\alpha I^2 r' t$ =	0·93		
	$2w$ =	46·52		
		59·52 cal.		
	für $I = 0{\cdot}01$ Amp.	50·45		
	Gesamtwärme	72·04		
	Wärmeverlust	21·59 cal.		

Im Mittel der beiden Messungen beträgt der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie 21·69 cal.
bei einer mittleren Stromintensität von

0·011847 Amp.

Daraus berechnet sich die Polarisation bei 0° zu

2·55 Volt,

während gemäss der von mir auf Grund galvanometrischer Messungen aufgestellten logarithmischen Formel

$$p_0 = [3{\cdot}3108 + 0{\cdot}41683 \log_{10} I] \text{ Volt}$$

die Polarisation für dieselbe Stromintensität

2·51 Volt

betragen sollte.

Tabelle 2.

Polarisation bei 40°.

I	$I\Delta$	w	$2w + \alpha I \Delta t$	W
0·012644	0·046981	25·28 cal.	90·51 cal.	71·59 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	13·86 cal.		
	$\alpha I^2 r' t$ =	0·43		
	$2w$ =	50·56		
		64·85 cal.		
	für $I = 0{\cdot}01$ Amp.	51·29		
	Gesamtwärme	72·04		
	Wärmeverlust	20·75		
0·012442	0·046220	25·19 cal.	89·68 cal.	72·08 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	13·42 cal.		
	$\alpha I^2 r' t$ =	0·42		
	$2w$ =	50·38		
		64·22 cal.		
	für $I = 0{\cdot}01$ Amp.	51·62		
	Gesamtwärme	72·04		
	Wärmeverlust	20·42 cal.		

Der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie beträgt im Mittel dieser beiden Versuche 20·59 cal.
für eine mittlere Stromintensität von

0·012543 Amp.

Daraus berechnet sich die dieser Stromintensität entsprechende Polarisation zu 2·42 Volt,
während sich aus der logarithmischen Formel:

$$p_{40} = [2{\cdot}9827 + 0{\cdot}29572 \log_{10} I] \text{ Volt}$$

der identische Wert: 2·42 Volt
für die dieser Stromintensität entsprechende Polarisation ergiebt.

1/8-normale Lithiumsulfatlösung.

Bei der Messung des Wärmeäquivalentes der Polarisation in der auf 0° abgekühlten Lithiumsulfatlösung kam wegen des ungleichen inneren Widerstandes der beiden Batterien die oben auseinandergesetzte Berechnungsweise zur Anwendung.

Im Mittel dieser beiden Messungen beträgt der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie: 22·57 cal.
für eine mittlere Stromintensität von

0·012454 Amp.

Darnach berechnet sich die dieser Stromintensität entsprechende Polarisation zu: $p_0 = 2{\cdot}65$ Volt.

Tabelle 3.

Polarisation bei 0°.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
Gesamtwärme ohne Polarisation.				
Batterie *A*.				
Vor der Messung der Polarisation.				
0·015235	0·023638	34·75 cal.	54·85 cal.	36·00 cal.
Nach der Messung der Polarisation.				
0·015811	0·025581	35·13 cal.	56·88 cal.	35·97 cal.
Batterie *B*.				
Vor der Messung der Polarisation.				
0·015874	0·025425	35·62 cal.	57·24 cal.	36·06 cal.
Nach der Messung der Polarisation.				
0·015770	0·025284	35·66 cal.	57·16 cal.	36·25 cal.
			Mittel	36·07 cal.
Polarisation.				
(Batterie *A*. im Kalorimeter.)				
0·012421	0·050708	24·36 cal.	$w + w' + \alpha I \Delta t$	72·38 cal.
	w' =	22·43 cal.	89·91 cal.	
	$w + w'$ =	46·79 cal.		
	$\alpha I^2 r t$ =	13·36		
	$\alpha I^2 r' t$ =	1·36		
		61·51 cal.		
	für $I = 0·01$ Amp.	49·52		
	Gesamtwärme	72·14		
	Wärmeverlust	22·62 cal.		
II.				
0·012486	0·051297	24·43 cal.		
		w' = 22·66 cal.	90·71 cal.	72·65 cal.
	$w + w'$ =	47·09 cal.		
	$\alpha I^2 r t$ =	13·50		
	$\alpha I^2 r' t$ =	1·38		
		61·97 cal.		
	für $I = 0·01$ Amp.	49·63		
	Gesamtwärme	72·14		
	Wärmeverlust	22·51 cal.		

Die logarithmische Formel

$$p_0 = [3·3298 + 0·37697 \log_{10} I] \text{ Volt}$$

ergiebt für dieselbe Stromintensität die Polarisation

2·61 Volt.

Tabelle 4.

Polarisation bei 40°.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Gesamtwärme ohne Polarisation.		
		Batterie *A*.		
		Vor der Messung der Polarisation.		
0·015447	0·024514	34·11 cal.	54·95 cal.	35·57 cal.
		Nach der Messung der Polarisation.		
0·015689	0·025091	34·65 cal.	55·99 cal.	35·69 cal.
		Batterie *B*.		
		Vor der Messung der Polarisation.		
0·015214	0·023646	34·02 cal.	54·13 cal.	35·58 cal.
		Nach der Messung der Polarisation.		
0·015097	0·023275	33·67 cal.	53·46 cal.	35·41 cal.
			Mittel	35·56 cal.
		Polarisation.		
			$2w + \alpha I \Delta t$	
0·012840	0·049750	24·98 cal.	92·26 cal.	71·80 cal.
	$2w$ =	49·96 cal.		
	$\alpha I^2 r t$ =	14·34		
	$\alpha I^2 r' t$ =	0·59		
		64·89 cal.		
	für $I = 0{\cdot}01$ Amp.	50·50		
	Gesamtwärme	71·12		
	Wärmeverlust	20·62 cal.		
		II.		
0·012952	0·050033	24·89 cal.	92·32 cal.	71·28 cal.
	$2w$ =	49·78 cal.		
	$\alpha I^2 r t$ =	14·57		
	$\alpha I^2 r' t$ =	0·60		
		64·95 cal.		
	für $I = 0{\cdot}01$ Amp.	50·15		
	Gesamtwärme	71·12		
	Wärmeverlust	20·97 cal.		

Im Mittel der beiden Messungen beträgt der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie: 20·80 cal.
für eine mittlere Stromintensität von

0·012896 Amp.

Demnach ergiebt sich für diese Stromintensität

$$p_{40} = 2{\cdot}45 \text{ Volt.}$$

Gemäss der logarithmischen Formel

$$p_{40} = [3{\cdot}0242 + 0{\cdot}2922 \log_{10} I] \text{ Volt}$$

berechnet sich für dieselbe Stromintensität die Polarisation

$$p_{40} = 2{\cdot}47 \text{ Volt.}$$

$^1/_8$-normale Ammoniumsulfatlösung.

Tabelle 5.

Polarisation bei 0°.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Gesamtwärme ohne Polarisation.		
		Batterie *A*.		
0·014801	0·022369	35·05 cal.	54·07 cal.	36·53 cal.
		Batterie *B*.		
0·014702	0·022050	34·37 cal.	53·12 cal.	36·13 cal.
			Mittel	36·33 cal.
		Polarisation.		
			$2w + \alpha I \Delta t$	
0·013982	0·054992	27·70 cal.	102·16 cal.	73·06 cal.
	$\alpha I^2 r t$	= 17·01 cal.		
	$\alpha I^2 r' t$	= 1·00		
	$2w$	= 55·40		
		73·41 cal.		
	für $I = 0·01$ Amp.	52·50		
	Gesamtwärme	72·66		
	Wärmeverlust	20·16 cal.		
		II.		
0·013943	0·054822	27·42 cal.	101·46 cal.	72·77 cal.
	$\alpha I^2 r t$	= 16·92 cal.		
	$\alpha I^2 r' t$	= 1·00		
	$2w$	= 54·84		
		72·76 cal.		
	für $I = 0·01$ Amp.	52·18		
	Gesamtwärme	72·66		
	Wärmeverlust	20·48 cal.		

Im Mittel dieser beiden Versuche beträgt der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie 20·32 cal.
für eine mittlere Stromintensität von

0·013963 Amp.

Aus dem Wärmeverlust der Batterie berechnet sich die dieser Stromintensität entsprechende Polarisation zu

2·39 Volt,

während dieselbe gemäss der logarithmischen Formel

$$p_0 = [2·9093 + 0·30021 \log_{10} I] \text{ Volt}$$

für dieselbe Stromintensität

2·35 Volt

betragen sollte.

Tabelle 6.

Polarisation bei 40°.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Gesamtwärme ohne Polarisation.		
		Batterie *A*.		
		Vor der Messung der Polarisation.		
0·015689	0·025091	34·65 cal.	55·99 cal.	35·69 cal.
		Nach der Messung der Polarisation.		
0·015894	0·025754	34·99 cal.	56·89 cal.	35·79 cal.
		Batterie *B*.		
		Vor der Messung der Polarisation.		
0·015097	0·023275	33·67 cal.	53·46 cal.	35·41 cal.
		Nach der Messung der Polarisation.		
0·015022	0·023012	34·03 cal.	53·60 cal.	35·68 cal.
			Mittel	35·64 cal.
		Polarisation.		
			$2w + \alpha I r t$	
0·013850	0·050128	27·63 cal.	97·89 cal.	70·68 cal
	$\alpha I^2 r t$ =	16·66 cal.		
	$\alpha I^2 r' t$ =	0·44		
	$2w$ =	55·26		
		72·36 cal.		
	für $I = 0·01$ Amp.	52·25		
	Gesamtwärme	71·28		
	Wärmeverlust	19·03 cal.		
		II.		
0·013777	0·049950	27·61 cal.	97·69 cal.	70·90 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	16·48 cal.		
	$\alpha I^2 r' t$ =	0·43		
	$2w$ =	55·22		
		72·13 cal.		
	für $I = 0·01$ Amp.	52·35		
	Gesamtwärme	71·28		
	Wärmeverlust	18·93 cal.		

Der Wärmeverlust der Batterie beträgt im Mittel dieser beiden Versuche 18·98 cal.
bei einer mittleren Stromintensität von

0·013814 Amp.

Daraus berechnet sich die dieser Stromintensität entsprechende Polarisation zu 2·23 Volt,
während dieselbe gemäss der logarithmischen Formel

$$p_{40} = [2·6901 + 0·24155 \log_{10} I] \text{ Volt}$$

für dieselbe Stromintensität 2·24 Volt
betragen sollte.

In der nachstehenden kleinen Tabelle sind die Resultate sämtlicher Messungen zusammengestellt.

Elektrolyt	Temperatur	Stromintensität Ampère	Polarisation aus dem Wärmeverlust	Polarisation nach der logarithmischen Formel
Na_2SO_4	0°	0·011847	2·55 Volt	2·51 Volt
	40	0·012543	2·42	2·42
Li_2SO_4	0	0·012454	2·65	2·61
	40	0·012896	2·45	2·47
$(NH_4)_2SO_4$	0	0·013963	2·39	2·35
	40	0·013814	2·23	2·24

Die logarithmische Formel hat sich also, wie für die verdünnten Säuren, so auch für die verdünnten Auflösungen der Alkalisulfate vortrefflich bewährt. Es ist damit nachgewiesen, dass man für Säuren, Alkalisalze und selbstverständlich auch die Alkalien von einer Polarisation schlechtweg nicht reden kann, sondern dass die Polarisation in diesen Lösungen eine Funktion der Stromintensität, bez. der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle ist. In Übereinstimmung mit den aus thermodynamischen Betrachtungen gezogenen Schlüssen ergab sich für das die Abhängigkeit der Polarisation p von der Stromintensität I normierende Gesetz der Ausdruck:

$$p = \varphi + \gamma \log_{10} I,$$

wo φ eine von der Stromintensität unabhängige Grösse, γ eine Proportionalitätskonstante bezeichnet.

Berlin, II. chemisches Institut der königl. Universität.
März 1899.

Studien über die Aminolyse.

Von

Heinrich Goldschmidt und **Richard M. Salcher.**

Die Stärke einer Base vom Typus *ROH* ist von dem Grade der Dissociation derselben in positive *R*-Ionen und negative Hydroxylionen bedingt. Dies ist für wässerige Lösungen durch ein äusserst umfangreiches Versuchsmaterial erwiesen. Bringt man derartige Basen in ein anderes Lösungsmittel als Wasser, und beobachtet man an solchen Lösungen ein verschiedenes Verhalten, so wird man auch hier die Dissociationstheorie zu Hilfe nehmen und die stärkere oder schwächere Wirkung der Basen auf verschieden starke elektrolytische Dissociation zurückführen können.

Bei den Basen vom Typus des Ammoniaks begegnet man aber einer Schwierigkeit. In wässerigen Lösungen tritt offenbar auch die elektrolytische Dissociation ein, indem die Base durch Wasseranlagerung in ein Ammoniumhydroxyd übergeht, das dann ganz oder teilweise elektrolytisch gespalten wird. So z.B. giebt Ammoniak mit Wasser NH_4OH, das in NH_4- und *OH*-Ionen zerfällt. Von der Menge der entstandenen Hydroxylionen wird es abhängen, ob die wässerige Lösung die charakteristischen basischen Eigenschaften in höherem oder geringerem Grade zeigt. Wie ist es aber, wenn eine Ammoniakbase in einem anderen Lösungsmittel als Wasser gelöst ist? Hier können selbstverständlich keine Hydroxylionen auftreten, da das zu ihrer Entstehung notwendige Material, das Wasser, gar nicht vorhanden ist. Werden sich in einem derartigen Lösungsmittel alle Basen gleich verhalten? Offenbar wird dies nicht der Fall sein. Hier sei auf ein Beispiel hingewiesen, das das ungleichartige Verhalten der Basen auch unter solchen Umständen beweist. Der eine von uns[1]) hat vor 9 Jahren das kryoskopische Verhalten verschiedener Salze in *p*-Toluidinlösung untersucht. Salzsaures Benzylamin giebt eine normale Gefrierpunktserniedrigung, salzsaures Anilin hingegen eine viel grössere, die auf eine Umsetzung in salzsaures *p*-Toluidin und freies Anilin deutet. Benzylamin ist folglich auch in diesem Falle eine viel stärkere Base als das Anilin, ebenso wie in wässerigen Lösungen[2]).

[1]) H. Goldschmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2317.

[2]) Über die Stärke einiger Basen in alkoholischer Lösung hat Zd. H. Skraup einige Versuche angestellt (Wiener Monatshefte **15**, 775), die ihre Verschiedenheit in diesem Lösungsmittel darthun.

Das oben angeführte Beispiel zeigt den Weg an, auf dem man über die relative Stärke von Basen bei Fehlen der elektrolytischen Dissociation Aufschluss erhalten kann. Man löst Salze der zu untersuchenden Basen in einer als Einheit gewählten anderen Base auf und bestimmt, in welchem Verhältnis sich die im Salze enthaltene Säure zwischen der Base des Salzes und der als Lösungsmittel gewählten verteilt. Man verfährt also in analoger Weise, wie bei der Bestimmung der Stärke schwacher Basen durch Messung der hydrolytischen Spaltung ihrer Salze beim Lösen in Wasser. Man könnte den Vorgang in analoger Weise als Aminolyse bezeichnen. Die oben angedeutete kryoskopische Methode wäre jedoch in den meisten Fällen zu ungenau, um den Grad der Zersetzung zu bestimmen. Dagegen führt eine dynamische Methode zum Ziele.

Im Jahre 1896 haben H. Goldschmidt und R. U. Reinders[1]) die Gesetze der Umwandlung festgestellt, die Diazoamidokörper in basischen Lösungsmitteln durch Säuren erleiden. Damals wurde nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit, mit der Diazoamidokörper in Amidoazokörper übergehen, der Konzentration der zugesetzten Säure proportional ist. Genau so, wie man aus der Inversions- oder Verseifungsgeschwindigkeit den Gehalt einer wässerigen Lösung an freier Säure bestimmen kann, lässt sich aus der Geschwindigkeit, mit der die oben genannte Umwandlung in einem basischen Lösungsmittel vorgeht, die Konzentration der in der Base gelösten Säure ableiten. Wir hätten z. B. salzsaures Pyridin gelöst in Anilin. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei Anwesenheit von salzsaurem Anilin, wenn die Salzsäurekonzentration 0·1 ist, sei k_0. Liefert die Reaktion bei Anwesenheit von salzsaurem Pyridin in der Konzentration a die Geschwindigkeitskonstante k, so wird ξ, die Konzentration der an das Anilin abgegebenen Salzsäure durch die Gleichung gegeben sein:

$$\xi = \frac{0{\cdot}1\,k}{k_0}. \qquad (1)$$

Dabei ist freilich die Voraussetzung gemacht, dass das noch unzersetzte Pyridinsalz auf die Umwandlung keinen Einfluss ausübt. Dass dies sich wirklich so verhält, geht aber aus der Übereinstimmung der unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuche hervor.

Hat man so ξ, den zersetzten Anteil des Pyridinsalzes, gefunden, so lässt sich das Gleichgewicht zwischen Pyridin, Anilin und Säure bestimmen. Nach dem Massenwirkungsgesetz muss die Beziehung bestehen:

$$\frac{\text{Salz} \times \text{Anilin}}{\text{Pyridin} \times \text{Säure}} = \text{konst.}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1369. 1899.

Da das Anilin als Lösungsmittel dient, seine Konzentration also nicht geändert wird, so kann es in die Konstante einbezogen werden. Da a die angewandte Konzentration des Pyridinsalzes war, so ist die Menge des unzersetzten Salzes $a - \xi$, ξ ist die Konzentration der an das Anilin abgegebenen Säure und die des freien Pyridins. Die Gleichung ist dann:

$$\frac{a - \xi}{\xi^2} = \varkappa, \tag{2}$$

und für den Fall, dass ein Überschuss von Pyridin b vorhanden war:

$$\frac{a - \xi}{\xi(\xi + b)} = \varkappa. \tag{2a}$$

$\varkappa$, die der hydrolytischen Konstante entsprechende „aminolytische" Konstante wird bei Anwendung anderer Basen als Pyridin im allgemeinen verschieden gross ausfallen und bietet ein Mass, um die relative Stärke der angewandten Basen zu vergleichen. Je grösser $\varkappa$ ausfällt, um so stärker ist die Base. Zur Untersuchung kamen nur tertiäre Basen, da primäre und sekundäre sich mit dem Diazoamidobenzol umsetzen konnten. Wir haben Pyridin, α-Pikolin, s-Collidin, Chinolin, Chinaldin, Tribenzylamin, Dimethylbenzylamin und Diäthylbenzylamin untersucht, denen sich noch das von Dr. Bandke untersuchte Triäthylamin anschliesst. Die Säuren, deren Verteilung zwischen den tertiären Basen und dem Anilin bestimmt wurde, waren Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und o-Nitrobenzoësäure[1]).

Die Methode, mittels welcher der Fortschritt der Umsetzung des Diazoamidobenzols bestimmt wurde, war im wesentlichen die von Goldschmidt und Reinders angewandte. Die Menge des noch vorhandenen Diazoamidobenzols wurde durch Messen des Diazostickstoffs gefunden, der beim Kochen der Reaktionsmischung mit verdünnter Schwefelsäure entwich. Während aber früher die Mischungen dem Ge-

---

[1]) Die ersten derartigen Versuche sind auf meine Veranlassung schon vor $1^1/_2$ Jahren von Herrn Dr. Erich Bandke ausgeführt worden. Sie sind in seiner Dissertation „Über Gleichgewichte in basischen Lösungsmitteln" (Heidelberg 1898) beschrieben. Die von Dr. Bandke mit grossem Fleiss angestellten Versuche haben in den Grundzügen zu ähnlichen Ergebnissen geführt, wie die in dieser Arbeit mitgeteilten. Wir haben aber einen Teil derselben wiederholt einmal, weil es uns gelungen ist, die Bestimmungsmethode empfindlicher zu machen, dann aber auch, weil von den vier von ihm untersuchten Basen: Pyridin, Chinolin, Chinaldin und Triäthylamin das Pyridin und Chinaldin offenbar nicht ganz rein waren, was zu manchen Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Werten Veranlassung gab. Die Verdienste des Herrn Dr. Bandke um den behandelten Gegenstand seien hier ausdrücklich anerkannt. *H. Goldschmidt.*

wichte nach bereitet und die herausgeholten Proben gleichfalls gewogen wurden, haben wir jetzt ausschliesslich mit Messgefässen gearbeitet. Die Normalitäten beziehen sich auf 1000 Raumteile. Wir bereiteten uns in den meisten Fällen Normallösungen der freien Basen und der Anilinsalze in Anilin. In der für die gewünschte Basenkonzentration notwendigen Anzahl ccm der Basenlösung wurde das Diazoamidobenzol gelöst, dann wurde die berechnete Menge ccm der Anilinsalzlösung zugesetzt und dann im Thermostaten mit Anilin auf 50 ccm aufgefüllt. Die Proben für die Analysen wurden mit Pipetten herausgeholt und sofort in den für die Zersetzung bestimmten, mit verdünnter Schwefelsäure beschickten Kolben einfliessen gelassen. Es zeigte sich, dass die Konzentration der Schwefelsäure zu berücksichtigen war. Wie Dr. Bandke fand, ist es am vorteilhaftesten, 6 %ige Schwefelsäure zu verwenden. Bei stärkerer Säure findet schon vor Beginn der Zersetzung Umwandlung in den Amidoazokörper statt, was einen Stickstoffverlust mit sich bringt. Wir haben auch beobachtet, dass die Schwefelsäure vor der Verwendung gut ausgekocht werden muss. Selbstverständlich waren auch der für die Kohlensäureentwickelung angewandte Marmor, sowie das zur Verdünnung der Salzsäure benutzte Wasser ausgekocht. Alle unsere Versuche wurden bei 45° angestellt. Die Berechnung der Geschwindigkeitsmessungen erfolgte nach der bekannten Formel:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{c}{c - x}. \qquad (3)$$

c ist die anfängliche Konzentration des Diazoamidobenzols, $c - x$ die Konzentration nach der Zeit t. Für c konnte der Prozentgehalt an Diazostickstoff, 14·22, für $c - x$ die gefundenen Prozente Diazostickstoff eingesetzt werden.

In den weiter unten mitgeteilten Versuchsreihen sind stets 50 ccm Lösung zur Verwendung gekommen. Das Diazoamidobenzol war stets 0·25-normal (2·463 g auf 50 ccm Lösung). Die Temperatur war, wie schon erwähnt, 45°.

Es bedeutet:

t die Versuchsdauer in Stunden,
v die Anzahl ccm Lösung, die zu einer Bestimmung verwandt wurden,
V die entwickelten ccm Stickstoff,
b den Barometerstand,
ϑ die Temperatur bei der Ablesung,
N die Prozente Diazostickstoff,
k die nach Formel (3) berechnete Geschwindigkeitskonstante,

ξ die nach Formel (1) berechnete Konzentration der an das Anilin abgegebenen Säure,

$\varkappa$ die Gleichgewichtskonstante, nach Formel (2), resp. (2a) berechnet.

1. Die Geschwindigkeit der Umlagerung des Diazoamidobenzols unter dem Einfluss verschiedener Säuren.

Schon Goldschmidt und Reinders (l. c.) haben gezeigt, dass die Umlagerung unter dem Einfluss verschiedener Säuren verschieden schnell verläuft. Salzsäure wirkte schneller als Trichloressigsäure, diese wieder schneller als Dichloressigsäure. Die letzteren zwei Säuren konnten wir nicht verwenden, weil sie sich bei 45° in Anilinlösung zersetzen. Wir haben die Versuche mit Salzsäure wiederholt, weil wir nun mit Volumnormalitäten, statt Gewichtsnormalitäten arbeiteten, ferner wurde Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und *o*-Nitrobenzoësäure untersucht. Die ersten drei Säuren wurden in Form der Anilinsalze verwendet. Die Reinheit derselben wurde durch Titration mit Barytlösung und Phenolphtaleïn festgestellt. Die *o*-Nitrobenzoësäure kam als solche zur Verwendung.

t	v	V	b	ϑ	N	k
a. Versuche mit salzsaurem Anilin.						
Tabelle 1.						
0·325 g $C_6H_5NH_2.HCl$ (0·05-normal).						
2·5	5	24·4	760	17·5	11·47	0·0373
5·8	„	18·0	759	18	8·43	0·0392
8·1	7·5	21·6	„	19	6·72	0·0402
9·3	„	19·2	„	„	5·97	0·0405
						Mittel 0·0393
Tabelle 2.						
0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ (0·1-normal).						
2	5	21·7	743	17	9·99	(0·0766)
3	„	17·8	„	„	8·19	0·0798
4	7·5	22·4	„	18	6·83	0·0797
5·5	„	16·9	„	„	5·16	0·0801
7	10	16·8	„	„	3·85	0·0809
8	12·5	17·3	„	„	3·16	0·0815
						Mittel 0·0804
Tabelle 3.						
0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ (0·1-normal).						
2	5	22·5	755	18	10·40	(0·0670)
3	7·5	26·6	„	19	8·23	0·0792
5	10	23·3	754	19·5	5·38	(0·0844)
6	10	20·3	„	20	4·68	0·0805
7	12·5	20·5	„	„	3·77	0·0823
						Mittel 0·0807

t	v	V	b	ϑ	N	k

Tabelle 4.

1·295 g $C_6H_5NH_2.HCl$ (0·2-normal).

1	5	22·5	753	19	10·45	(0·134)
2	7·5	23·6	"	20	7·23	0·147
3·5	10	17·0	"	"	3·93	0·160
4·5	12·5	14·4	"	"	2·65	0·162
5·5	12·5	8·4	"	"	1·55	0·175
						Mittel 0·161

b. Versuche mit bromwasserstoffsaurem Anilin.

Tabelle 5.

0·435 g $C_6H_5.NH_2.HBr$ (0·05-normal).

2·1	5	21·9	760	17	10·32	0·0663
3·6	"	17·2	"	18	8·06	0·0690
6·2	7·5	17·2	759	"	5·37	0·0682
7·6	10	17·2	"	"	4·03	0·0721
9	15	19·3	"	19	3·00	0·0761
						Mittel 0·0703

Tabelle 6.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ (0·1-normal).

1·6	7·5	27·6	746	18	8·46	0·141
2·8	"	18·8	"	19	5·74	0·141
3·8	12·5	20·4	"	"	3·73	(0·153)
4·3	15	23·3	"	"	3·56	0·140
						Mittel 0·141

Tabelle 7.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ (0·1-normal).

1	5	22·8	744	17	10·50	(0·131)
1·5	"	19·1	"	"	8·80	0·139
2	7·5	24·4	"	18	7·44	0·140
3	10	23·5	"	"	5·37	0·141
4·5	15	21·7	"	"	3·31	0·141
						Mittel 0·140

c. Versuch mit salpetersaurem Anilin.

Tabelle 8.

0·780 g $C_6H_5NH_2.HNO_3$ (0·1-normal).

0·8	5	24·8	750	18	11·48	0·116
3·1	10	27·3	"	19	6·46	0·112
4·8	"	16·6	"	16	3·88	0·118
6	"	11·7	"	"	2·73	0·119
						Mittel 0·116

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*

d. Versuch mit *o*-Nitrobenzoësäure.

Tabelle 9.

0·835 g *o*-Nitrobenzoësäure (0·1-normal).

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
20·0	5	20·0	755	18	9·30	0·00918
47·7	7·5	17·6	753	20	5·42	0·00881
65·6	10	15·6	754	„	3·60	0·00842
						Mittel 0·00880

Die Geschwindigkeitskonstanten für die untersuchten vier Säuren (k_0) sind also:

Salzsäure	0·080
Bromwasserstoffsäure	0·140
Salpetersäure	0·116
o-Nitrobenzoësäure	0·0088

Es ist auffällig, dass Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure, die in wässeriger Lösung gleich stark sind, in Anilinlösung so verschiedenartig wirken. *o*-Nitrobenzoësäure zeigt sich in Anilinlösung, entsprechend ihrem Verhalten in wässeriger Lösung als viel schwächer, wie die drei erstgenannten Säuren.

Die Proportionalität zwischen der Konzentration der Säure und der Geschwindigkeitskonstante tritt, wie aus den Versuchen mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure hervorgeht, scharf hervor.

2. Versuche mit Pyridin.

Das Pyridin, das wir zu unseren Versuchen anwandten, gewannen wir anfänglich aus dem Rohpyridin des Handels durch Fraktionierung und anhaltendes Kochen des unterhalb 120° siedenden Anteils mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Später verwandten wir das reine Pyridin von Kahlbaum, das nach dem Trocknen mit Kali vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 114° (unkorr.) destillierte.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*

a. Pyridin und Salzsäure.

Tabelle 10.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·395 g C_5H_5N = 0·1-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
2·0	5	22·7	755	18	10·58	0·0643
3·1	„	19·0	„	„	8·86	0·0664
4·1	7·5	23·8	„	„	7·39	0·0693
9·1	12·5	19·5	754	19	3·60	0·0650
						Mittel 0·0662

$\xi = 0·0828$ $\varkappa = 2·51$

t	v	V	b	ϑ	N	k

Tabelle 11.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·395 g C_5H_5N = 0·1-norm.

2·0	5	22·9	754	20	10·55	0·0647
3·2	„	18·9	„	„	8·71	0·0665
5·3	7·5	20·4	„	„	6·30	0·0671
6·5	10	20·9	„	16	4·91	(0·0710)
8·6	10	15·5	„	19	3·59	0·0695
						Mittel 0·0669

$\xi = 0·0836$ $\varkappa = 2·35$

Tabelle 12.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·790 g C_6H_5N = 0·2-norm.

2·7	5	11·6	755	19	10·01	0·0564
4·35	„	26·7	„	„	7·74	0·0606
6·5	7·5	20·1	754	20	6·17	0·0573
8·6	10	20·0	„	„	4·61	0·0569
						Mittel 0·0578

$\xi = 0·07225$ $\varkappa = 2·24$

Tabelle 13.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·790 g C_5H_5N = 0·2-norm.

2·4	5	22·8	754	20	10·51	0·0547
3·5	„	20·0	„	„	9·21	0·0538
5·0	7·5	23·6	„	„	7·25	0·0589
6·7	„	19·2	„	17	5·98	0·0576
8·2	10	19·8	„	19	4·58	0·0600
						Mittel 0·0570

$\xi = 0·07125$ $\varkappa = 2·35$

Tabelle 14.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 1·185 g C_5H_5N = 0·3 norm.

3	5	22·4	749	17	10·40	0·0452
5	7·5	26·4	„	„	8·17	0·0481
8	10	24·3	747	„	5·62	0·0504
10	„	20·0	„	18	4·60	0·0489
12	15	20·8	„	„	3·19	0·0540
						Mittel 0 0493

$\xi = 0·062$ $\varkappa = 2·34$

b. Pyridin und Bromwasserstoffsäure.

Tabelle 15.

0·870 g $C_6H_5NH_3.HBr$ = 0·1-norm. 0·395 g C_5H_5N = 0·1-norm.

2	5	18·2	747	18	8·38	0·115
3	7·5	20·6	„	„	6·37	0·116
4	12·5	25·9	„	„	4·77	0·118
5	15	23·3	„	„	3·58	0·120
						Mittel 0·117

$\xi = 0·0836$ $\varkappa = 2·35$

Tabelle 16.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 0·790 g C_5H_5N = 0·2-norm,

t	v	V	b	ϑ	N	k
2	5	19·8	742	17	9·11	0·0968
3	7·5	23·5	„	„	7·21	0·0984
4	7·5	18·3	„	18	5·58	0·1016
5	12·5	24·2	„	„	4·42	0·1014
7	15	17·7	„	„	2·70	0·1031
						Mittel 0·1003

ξ = 0·0716 $\varkappa$ = 2·31

Tabelle 17.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 1·185 g C_5H_5N = 0·3 norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
2	5	20·5	758	18	9·57	0·0856
3	7·5	25·3	„	„	7·88	0·0853
5·3	10	20·6	„	„	4·80	0·0887
6·2	10	16·5	„	„	2·62	0·0914

ξ = 0·0627 $\varkappa$ = 2·26 Mittel 0·0878

Tabelle 18.

1·74 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·2-norm. 0·790 g C_5H_5N = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
1·0	5	19·3	755	18	8·98	0·199
1·5	7·5	22·2	„	„	6·88	0·210
2·0	10	24·3	„	„	5·66	0·200
3	15	20·1	„	„	3·12	0·220

ξ = 0·148 $\varkappa$ = 2·37 Mittel 0·207

c. Pyridin und *o*-Nitrobenzoësäure.

Tabelle 19.

0·835 g o-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ = 0·1-norm. 0·395 g C_5H_5N = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
24	5	21·4	733	17	9·72	(0·00689)
38	7·5	24·6	735	16	7·50	0·00731
50	7·5	19·7	736	17	6·00	0·00755
66	10	20·3	737	18	4·62	0·00740
96	15	18·4	„	17	2·79	0·00737
						Mittel 0·00741

ξ = 0·0842 $\varkappa$ = 2·23

Tabelle 20.

0·835 g $C_6H_4(NO_2)(COOH)$ = 0·1-norm. 0·790 g C_5H_5N = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
38	7·5	27·1	735	16	8·23	0·00625
50	7·5	22·6	736	17	6·86	0·00632
66	10	23·7	737	18	5·40	0·00639
96	15	22·4	„	17	3·39	0·00648

ξ = 0·0723 $\varkappa$ = 2·23 Mittel 0·00636

Die Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten $\varkappa$ sind die folgenden:

Aus den Salzsäureversuchen: 2·36

„ „ Bromwasserstoffversuchen: 2·32

„ „ Nitrobenzoësäureversuchen: 2·23

Wie man sieht, ist die Gleichgewichtskonstante von der Natur der angewandten Säure unabhängig. Als Mittel aus sämtlichen Versuchen ergiebt sich für Pyridin die Konstante:

$$\varkappa = 2{\cdot}32.$$

3. Versuche mit α-Pikolin.

Das α-Pikolin war von Kahlbaum bezogen. Es destillierte nach dem Trocknen vollständig bei 128° (unkorr.) und erwies sich dadurch als frei von Pyridin und irgendwelchen Isomeren und Homologen.

a. α-Pikolin und Salzsäure.

Tabelle 21.

0·647 g $C_6H_5.NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·465 g $C_5H_4(CH_3)N$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
4	5	20·3	745	18	9·33	0·0458
6	7·5	23·6	„	„	7·23	0·0490
9	10	24·5	744	19	5·60	0·0450
12	12·5	19·6	„	„	3·57	0·0500
14	12·5	14·5	„	„	2·64	0·0522
						Mittel 0·0484

$\xi = 0{\cdot}0605$ $\varkappa = 10{\cdot}8$

Tabelle 22.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·93 g $C_5H_4(CH_3)N$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
4	5	23·9	737	18	10·86	0·0292
6	„	20·4	„	„	9·27	0·0309
9	7·5	22·7	„	„	6·88	0·0351
13	10	23·4	„	„	5·23	0·0336
25	20	18·5	739	17	2·12	0·0331
						Mittel 0·0324

$\xi = 0{\cdot}0405$ $\varkappa = 10{\cdot}4$

Tabelle 23.

0·647 g $C_6H_4NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 1·395 g $C_5H_4(CH_3)N$ = 0·3-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
6	5	23·7	737	18	10·76	0·0201
9	„	19·5	„	„	8·87	0·0229
13	7·5	20·2	„	„	6·15	0·0280
25	15	24·7	739	17	3·77	0·0231
28	„	18·6	„	„	2·84	0·0250
						Mittel 0·0238

$\xi = 0{\cdot}0298$ $\varkappa = 10{\cdot}3$

Tabelle 24.

1·294 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·2-norm. 0·930 g $C_5H_4(CH_3)N$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
3	5	18·5	745	18	8·50	0·0744
4	7·5	22·7	„	„	7·00	0·0777
5	10	24·6	744	19	5·62	0·0807
6	„	20·1	„	„	4·59	0·0818
8	15	21·8	„	„	3·32	0·0790
						Mittel 0·0787

$\xi = 0·0984$ $\varkappa = 10·5$

b. α-Pikolin und Bromwasserstoff.

Tabelle 25.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 0·465 g $C_5H_4(CH_3)N$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
1·8	5	21·3	760	17	10·0	0·0838
3·2	7·5	24·2	„	18	7·41	0·0857
4·1	„	21·9	„	„	6·76	0·0775
6·7	10	16·7	„	„	3·90	0·0836
8·2	15	16·9	„	„	2·64	0·0891
						Mittel 0·0839

$\xi = 0·06$ $\varkappa = 11·1$

Tabelle 26.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 0·93 g $C_5H_4(CH_3)N$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
3·6	5	19·3	760	18	9·04	0·0546
5·4	7·5	22·7	„	„	7·14	0·0555
7	„	18·5	„	„	5·78	0·0558
8	10	21·9	„	„	5·13	0·0550

$\xi = 0·0394$ $\varkappa = 11·0$ Mittel 0·0552

Das α-Pikolin ist, wie man aus den Tabellen sieht, eine stärkere Base, als das Pyridin. Die Gleichgewichtskonstante $\varkappa$ berechnet sich im Mittel

aus den Salzsäureversuchen zu 10·5

„ „ Bromwasserstoffversuchen zu 11·05.

Als Mittel aus sämtlichen sechs Versuchen findet man:

$$\varkappa = 10·7.$$

4. Versuche mit *s*-Collidin.

Das *s*-Collidin war nach der Vorschrift von Hantzsch aus Acetessigester und Aldehydammoniak bereitet. Es wurde durch mehrmalige Destillation rein erhalten. Seine Reinheit wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure mit Lakmoïd als Indikator festgestellt. Im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Pyridinbasen ist nämlich das *s*-Colli-

din eine hinlänglich starke Base, dass eine Titration möglich ist (s. weiter unten). Als starke Base zeigte es sich auch durch die starke Verlangsamung, die der Umwandlungsprozess des Diazoamidobenzols durch Zusatz von *s*-Collidin erleidet.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*

a. *s*-Collidin und Salzsäure.

Tabelle 27.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·605 g $C_5H_2(CH_3)_3N$ = 0·1-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
15	5	19·4	758	18	9·07	0·0130
24	7·5	21·9	"	19	6·80	0·0134
38	12·5	22·2	756	18	4·14	0·0141
48	15	19·3	"	"	2·99	0·0141

ξ = 0·01725 $\varkappa$ = 278 Mittel 0·0138

Tabelle 28.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 1·21 g $C_5H_2(CH_3)_3N$ = 0·2-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
22	5	27·5	744	19	12·56	0·00245
48	"	23·2	754	17·5	10·74	0·00254
71	"	19·9	758	19	9·27	0·00262
90	7·5	26·3	"	18	8·39	0·00255
114	"	22·7	756	"	7·06	0·00267
158	15	34·4	763	"	6·90	0·00266

ξ = 0·003225 $\varkappa$ = 291 Mittel 0·00258

b. *s*-Collidin und Bromwasserstoffsäure.

Tabelle 29.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 0·605 g $C_5H_2(CH_3)_3N$ = 0·1-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
1·5	5	28·5	742	18	13·04	0·0250
4·5	"	25·0	"	"	11·44	0·0243
8	"	20·6	"	19	9·38	0·0226
24	10	17·1	744	18	3·92	0·0233
31	20	19·7	"	19	2·24	0·0259

Mittel 0·0242

ξ = 0·0173 $\varkappa$ = 276

Tabelle 30.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 1·21 g $C_5H_2(CH_3)_3N$ = 0·2-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
24	5	23·8	763	19	11·17	0·00440
42	"	19·5	758	18	9·12	0·00459
66	7·5	22·8	756	19	7·04	0·00462
87	"	18·0	754	18	5·58	0·00466
111	10	18·4	757	19	4·28	0·00470
160	12·5	14·2	758	18	2·65	0·00456

ξ = 0·00328 $\varkappa$ = 285 Mittel 0·00459

Tabelle 31.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 1·815 g $C_5H_2(CH_3)_3N$ = 0·3-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
21·5	5	27·2	758	19	12·66	0·00237
42	„	24·4	„	18	11·45	0·00228
67	„	21·1	756	„	9·79	0·00242
110	„	16·6	763	„	7·82	0·00236
158	7·5	19·4	758	„	6·05	0·00235
207	15	29·4	754	„	4·56	0·00238
						Mittel 0·00236

ξ = 0·001686 $\varkappa$ = 289

Tabelle 32.

1·74 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·2-norm. 1·21 g $C_5H_2(CH_3)_3N$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
3·1	5	23·9	758	18	11·15	0·0336
7·3	10	34·6	„	19	8·06	0·0338
10·2	„	27·7	„	„	6·45	0·0337
27·5	20	13·8	„	18	1·62	0·0343
						Mittel 0·0339

ξ = 0·0242 $\varkappa$ = 287

c. *s*-Collidin und Salpetersäure.

Tabelle 33.

0·78 g $C_6H_5NH_2.HNO_3$ = 0·1-norm. 0·605 g $C_5H_2(CH_3)_3N$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
5·5	5	23·6	758	19	10·99	0·0203
8	„	21·5	„	„	10·01	0·0191
24	10	20·2	„	18	4·73	0·0199
31	12·5	19·5	„	19	3·63	0·0191
48	15	9·9	756	18	1·54	0·0201
						Mittel 0·0197

ξ = 0·0170 $\varkappa$ = 287

Tabelle 34.

0·78 g $C_6H_5NH_2.HNO_3$ = 0·1-norm. 1·21 g $C_5H_2(CH_3)_3N$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
22	5	25·2	758	19	12·15	0·00379
42	„	21·2	„	18	9·93	0·00372
67	7·5	25·4	756	„	7·90	0·00381
110	10	27·1	763	„	5·37	0·00385
138	„	18·2	„	19	4·27	0·00379
168	12·5	17·4	758	„	3·24	0·00382
						Mittel 0·00379

ξ = 0·00327 $\varkappa$ = 286

Die Werte für $\varkappa$ ergaben sich im Mittel

aus den Versuchen mit Salzsäure zu 285

„ „ „ „ Bromwasserstoff zu 288

„ „ „ „ Salpetersäure zu 287.

Als Mittel aus allen Versuchen findet man:

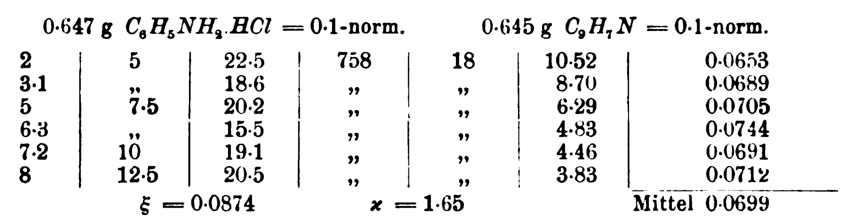
$$\varkappa = 287.$$

5. Versuche mit Chinolin.

Das zu unseren Versuchen benutzte Chinolin war das synthetische des Handels. Es war durch Kali getrocknet und destilliert.

a. Chinolin und Salzsäure.

Tabelle 35.



0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·645 g C_9H_7N = 0·1-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
2	5	22·5	758	18	10·52	0·0653
3·1	"	18·6	"	"	8·70	0·0689
5	7·5	20·2	"	"	6·29	0·0705
6·3	"	15·5	"	"	4·83	0·0744
7·2	10	19·1	"	"	4·46	0·0691
8	12·5	20·5	"	"	3·83	0·0712
						Mittel 0·0699

ξ = 0·0874 $\varkappa$ = 1·65

Tabelle 36.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 1·287 g C_9H_7N = 0·2-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
3	5	20·2	754	18	9·40	0·0600
4	7·5	25·9	"	"	8·04	0·0620
6	"	19·2	"	"	5·96	0·0630
8	12·5	23·9	"	"	4·45	0·0632
						Mittel 0·0621

ξ = 0·0776 $\varkappa$ = 1·62

b. Chinolin und Bromwasserstoff.

Tabelle 37.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 0·645 g C_9H_7N = 0·1-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
1·2	5	22·0	752	16	10·30	0·117
2·8	7·5	20·6	751	"	6·42	0·123
4	"	15·0	"	"	4·68	0·121
5·2	12·5	17·0	"	"	3·25	0·124
6·4	15	14·7	"	"	2·92	0·124
						Mittel 0·122

ξ = 0·0871 $\varkappa$ = 1·70

Tabelle 38.

0·870 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 1·935 g C_9H_7N = 0·3-norm.

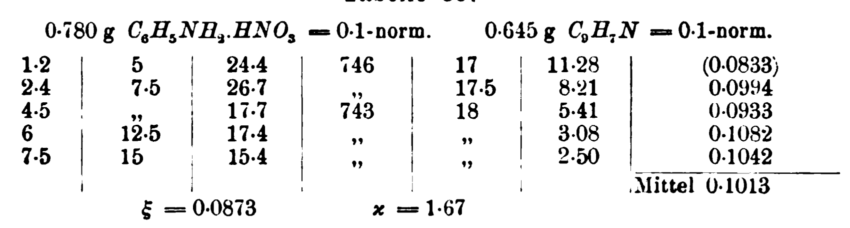
t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
2	5	20·2	754	18	9·40	(0·0899)
3	7·5	23·8	"	"	7·39	0·0949
4	"	18·6	"	"	5·76	0·0980
5	12·5	25·2	"	"	4·69	0·0964
7	15	19·2	"	"	2·97	0·0970
						Mittel 0·0966

ξ = 0·069 $\varkappa$ = 1·67

c. Chinolin und Salpetersäure.

Tabelle 39.

0·780 g $C_6H_5NH_2.HNO_3$ = 0·1-norm. 0·645 g C_9H_7N = 0·1-norm.



t	v	V	b	ϑ	N	k
1·2	5	24·4	746	17	11·28	(0·0833)
2·4	7·5	26·7	„	17·5	8·21	0·0994
4·5	„	17·7	743	18	5·41	0·0933
6	12·5	17·4	„	„	3·08	0·1082
7·5	15	15·4	„	„	2·50	0·1042
						Mittel 0·1013

$\xi = 0·0873$ $\varkappa = 1·67$

d. Chinolin und o-Nitrobenzoësäure.

Tabelle 40.

0·835 g $C_6H_4(NO_2)(COOH)$ = 0·1-norm. 0·645 g C_9H_7N = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
24	5	21·1	733	17	9·58	(0·00714)
38	7·5	24·3	735	16	7·41	0·00745
50	„	19·3	736	17	5·87	0·00769
66	10	19·0	737	18	4·32	0·00784
96	15	16·5	734	17	2·50	0·00786
						Mittel 0·00770

$\xi = 0·0875$ $\varkappa = 1·63$

Tabelle 41.

0·835 g $C_6H_4(NO_2)(COOH)$ = 0·1-norm. 1·287 g C_9H_7N = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
24	5	22·1	733	17	10·04	(0·00630)
38	7·5	25·5	735	16	7·77	0·00690
50	„	21·6	736	17	6·56	0·00671
66	10	22·2	737	18	5·05	0·00682
96	15	21·1	734	17	3·20	0·00675
						Mittel 0·00680

$\xi = 0·0776$ $\varkappa = 1·64$

Die Gleichgewichtskonstante ist nach den Versuchen mit

Salzsäure	1·64
Bromwasserstoffsäure	1·68
Salpetersäure	1·67
o-Nitrobenzoësäure	1·64

Als Mittel aus allen Versuchen berechnet sich:

$$\varkappa = 1·66.$$

6. Versuche mit Chinaldin.

Das Chinaldin des Handels ist trotz seines konstanten Siedepunktes noch nicht rein. Es enthält etwas Äthylanilin, das durch anhaltendes

Kochen mit Essigsäureanhydrid beseitigt werden musste. Erst nach dieser Operation war es möglich, übereinstimmende Konstanten zu erhalten.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*

a. Chinaldin und Salzsäure.

Tabelle 42.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·714 g $C_9H_6(CH_3)N$ = 0·1-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
3	5	21·0	739	16	9·67	0·0559
5	7·5	23·7	„	„	7·27	0·0582
8	10	21·2	738	17	4·82	0·0585
10	12·5	20·5	„	„	3·74	0·0580
12	12·5	15·3	„	18	2·78	0·0591
						Mittel 0·0579

ξ = 0·0724 $\varkappa$ = 5·27

Tabelle 43.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 1·427 g $C_9H_6(CH_3)N$ = 0·2-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
3	5	23·1	739	16	10·65	0·0421
5	„	18·6	„	„	8·55	0·0441
8·5	7·5	19·4	738	17	5·92	0·0449
11	12·5	26·9	„	„	4·91	0·0419
13	15	21·5	„	18	3·26	0·0492
						Mittel 0·0444

ξ = 0·0555 $\varkappa$ = 5·16

b. Chinaldin und Bromwasserstoff.

Tabelle 44.

0·87 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 0·714 $C_9H_6(CH_3)N$ = 0·1-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
1·6	5	21·0	760	18	9·82	0·0998
2·3	„	18·5	„	„	8·67	0·0933
4	7·5	18·1	„	„	5·65	0·1000
5·3	10	17·9	„	„	4·19	0·1000
6·3	15	17·4	„	„	2·72	0·1140
						Mittel 0·1014

ξ = 0·0724 $\varkappa$ = 5·27

Tabelle 45.

0·87 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 1·427 g $C_9H_6(CH_3)N$ = 0·2-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
3	5	18·2	745	18	8·35	0·0769
4	7·5	22·7	„	„	6·93	0·0777
5	„	19·3	„	„	5·90	0·0763
6	10	20·5	„	„	4·70	0·0738
8	15	21·3	„	19	3·24	0·0802
						Mittel 0·0770

ξ = 0·055 $\varkappa$ = 5·29

Tabelle 46.

0·87 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 2·141 g $C_9H_6(CH_3)N$ = 0·3-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
3	5	20·4	742	17	9·38	0·0602
5	7·5	22·1	„	„	6·77	0·0644
8	10	22·5	745	18	5·16	0·0550
10	12·5	20·4	„	„	3·74	0·0580
12	„	14·4	„	„	2·64	0·0609
						Mittel 0·0597

ξ = 0·0426 $\varkappa$ = 5·57

Die Gleichgewichtskonstante ergiebt sich aus den Versuchen

mit Salzsäure zu 5·22

„ Bromwasserstoff zu 5·38.

Aus sämtlichen Versuchen findet man:

$$k = 5·31.$$

7. Versuche mit Tribenzylamin.

Das Tribenzylamin war aus Benzylchlorid durch mehrtägige Einwirkung von alkoholischem Ammoniak dargestellt. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 91°.

a. Tribenzylamin und Salzsäure.

Tabelle 47.

0·324 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·05-norm. 0·715 g $(C_6H_5CH_2)_3N$ = 0·05-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
3·1	5	23·4	755	19	10·84	0·0380
6	„	19·3	„	20	8·92	0·0338
9	7·5	22·4	„	20·5	6·91	0·0349
22·8	12·5	12·2	758	18	2·28	0·0349
27	15	11·1	„	„	1·73	0·0339
						Mittel 0·0351

ξ = 0·0439 $\varkappa$ = 3·16

Tabelle 48.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 1·43 g $(C_6H_5CH_2)_3N$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
2·2	5	22·1	755	20	10·20	0·0656
3·7	7·5	27·0	„	„	8·17	0·0630
6·8	10	21·6	„	19	5·02	0·0665
9	12·5	19·2	„	20	3·54	0·0671
10·8	12·5	15·2	„	„	2·80	0·0652
						Mittel 0·0654

ξ = 0·08[illegible]8 $\varkappa$ = 2·72

Tabelle 49.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 2·86 g $(C_6H_5CH_2)_3N$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
2·5	5	22·3	755	20	10·29	0·0562
4	7·5	28·4	„	„	8·75	0·0528
6·9	„	20·0	„	19	6·18	0·0525
9·1	10	19·9	„	20	4·60	0·0544
11	15	22·4	„	„	3·45	0·0558
						Mittel 0·0543

ξ = 0·0679 $\varkappa$ = 2·82

Tabelle 50.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 4·29 g $(C_6H_5CH_2)_3N$ = 0·3-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
3	5	23·2	755	20	10·70	0·0412
4·5	7·5	28·8	„	„	8·87	0·0456
7·3	„	22·1	„	19	6·83	0·0436
9·3	„	18·0	„	20	5·67	0·0430
11·1	15	26·6	„	„	4·30	0·0477
						Mittel 0·0442

ξ = 0·0553 $\varkappa$ = 3·17

b. Tribenzylamin und Bromwasserstoff.

Tabelle 51.

0·87 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 1·43 g $(C_6H_5CH_2)_3N$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
2	5	18·6	758	18	8·70	0·1067
3·6	7·5	17·4	„	19	5·40	0·1167
4·5	10	16·8	„	15	3·98	0·1228
6	„	14·1	„	17·5	3·31	0·1055
7·75	12·5	10·0	„	19	1·86	0·1140
						Mittel 0·1131

ξ = 0·0808 $\varkappa$ = 2·94

Tabelle 52.

0·87 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 2·86 g $(C_6H_5CH_2)_3N$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
1·5	5	22·1	757	18	10·32	0·0928
2·2	„	18·5	„	„	8·64	0·0984
4	7·5	18·9	756	19	5·86	0·0964
5·9	10	17·2	„	„	3·99	0·0935
8·7	12·5	12·5	„	„	2·32	0·0905
						Mittel 0·0943

ξ = 0·0674 $\varkappa$ = 2·88

Man findet die Gleichgewichtskonstante aus den Versuchen
mit Salzsäure zu 2·97
„ Bromwasserstoff zu 2·91.

Als Mittelwert aus sämtlichen Versuchsreihen erhält man:

$$\varkappa = 2{\cdot}95.$$

8. Versuche mit Dimethylbenzylamin.

Das Dimethylbenzylamin wurde durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Dimethylamin auf Benzylchlorid bereitet. Das Präparat zeigte den Siedepunkt 183°. Von seiner Reinheit überzeugten wir uns durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, sowie durch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmung (s. unten). Die Umsetzung des Diazoamidobenzols durch Anilinsalze verlief bei Gegenwart von Dimethylbenzylamin äusserst langsam, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist.

a. Dimethylbenzylamin und Salzsäure.

Tabelle 53.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·675 g $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
45	5	23·4	753	20	10·77	0·00267
88·5	„	20·4	759	18	9·55	0·00196
162·6	7·5	19·3	753	20	5·93	0·00233
239·6	10	18·8	752	20·5	4·32	0·00216
305·6	15	18·3	747	20	3·52	0·00200
						Mittel 0·00225

ξ = 0·00281 $\varkappa$ = 12300

Tabelle 54.

1·295 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·2-norm. 1·35 g $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
27	5	23·4	753	20	10·77	0·00447
69·8	7·5	26·8	759	18	8·37	0·00331
119	„	19·3	755	19	5·96	0·00317
171	10	17·2	751	23	3·90	0·00329
221	15	16·1	752	21	2·45	0·00345
						Mittel 0·00354

ξ = 0·00443 $\varkappa$ = 10000

Tabelle 55.

2·59 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·4-norm. 2·7 g $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ = 0·4-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
47·7	5	17·7	752	21	8·12	0·00511
67·5	7·5	21·3	748	20·5	6·47	0·00506
113	10	16·9	747	20	3·85	0·00502
140	15	15·8	752	„	2·42	0·00542

ξ = 0·00644 $\varkappa$ = 9500 Mittel 0·00515

b. Dimethylbenzylamin und Bromwasserstoff.

Tabelle 56.

0·87 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 0·675 g $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
22·7	5	24·6	749	20	11·27	0·00446
45·0	„	20·4	753	17	9·52	0·00387
89·2	7·5	19·9	757	„	6·23	0·00402
120	10	19·4	754	19	4·49	0·00417
165	20	22·7	755	21	2·65	0·00446
						Mittel 0·00420

ξ = 0·003 $\varkappa$ = 10800

t	v	V	b	ϑ	N	k

Tabelle 57.

1·74 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·2-norm. 1·35 g $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
20	5	23·0	745	18	10·56	0·00646
45	7·5	24·6	748	17	7·60	0·00604
70	10	20·9	747	18	4·81	0·00672
92	„	19·0	744	19	4·33	0·00560

ξ = 0·00443 $\varkappa$ = 10000 Mittel 0·00620

Tabelle 58.

3·48 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·4-norm. 2·7 g $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ = 0·4-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
24	5	19·4	745	18	8·91	0·00846
45	7·5	18·6	748	17	5·74	0·00874
59	10	17·5	„	16	4·07	0·00920
70	15	23·8	747	18	3·66	0·00842

ξ = 0·0061 $\varkappa$ = 10600 Mittel 0·00854

c. Dimethylbenzylamin und Salpetersäure.

Tabelle 59.

0·78 g $C_6H_5NH_2.NO_3H$ = 0·1-norm. 0·675 g $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
71·1	5	17·2	757	17	8·07	0·00346
98	7·5	20·0	755	18	7·12	0·00306
125	10	21·2	753	20	4·88	0·00371
167	20	25·3	759	19	2·95	0·00409

ξ = 0·0031 $\varkappa$ = 10100 Mittel 0·00358

Tabelle 60.

1·56 g $C_6H_5NH_2.NO_3H$ = 0·2-norm. 1·35 g $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
43	5	19·1	757	17	8·96	0·00466
66·5	7·5	22·5	755	18	6·98	0·00464
96	„	15·2	753	20	4·66	0·00505
119	12·5	18·4	754	21	3·38	0·00524
138	15	17·7	759	19	2·75	0·00517

Mittel 0·00496

ξ = 0·00428 $\varkappa$ = 10600

Folgende Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten haben sich ergeben:

Aus den Versuchen mit	Salzsäure	10600
„ „ „ „	Bromwasserstoff	10500
„ „ „ „	Salpetersäure	10400

Als Mittel aus allen Versuchen berechnet sich:

$$\varkappa = \mathbf{10500}.$$

9. Versuche mit Diäthylbenzylamin.

Wir stellten das Diäthylbenzylamin nach dem Verfahren von V. Meyer[1]) durch Einwirkung von Diäthylamin auf Benzylchlorid dar. So erhielten wir eine bei 211° siedende Flüssigkeit, die durch die Titration mit Salzsäure als rein erkannt wurde. Die Umwandlung des Diazoamidobenzols geht bei Anwesenheit dieser Base noch langsamer vor sich, als bei Gegenwart der analogen Methylverbindung.

a. Diäthylbenzylamin und Salzsäure.

Tabelle 61.

0·647 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·1-norm. 0·815 g $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$ = 0·1-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
68	5	23·6	754	19	10·93	0·00168
117	„	19·4	„	20	8·94	0·00172
190·6	7·5	23·1	750	„	7·06	0·00160
288	10	20·9	754	19	4·84	0·00163
456	20	22·6	753	20	2·60	0·00162
						Mittel 0·00165

ξ = 0·00206 $\varkappa$ = 23100

Tabelle 62.

1·295 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·2-norm. 1·63 g $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$ = 0·2-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
63·3	5	21·2	757	18	9·90	0·00248
94·6	„	17·0	750	21	7·83	0·00274
142·4	7·5	19·4	758	17	6·08	0·00259
190·3	10	19·6	750	20	4·49	0·00259
286·0	15	17·0	754	16	2·66	0·00254
						Mittel 0·00259

ξ = 0·00324 $\varkappa$ = 18700

Tabelle 63.

2·588 g $C_6H_5NH_2.HCl$ = 0·4-norm. 3·26 g $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$ = 0·4-norm.

t	*v*	*V*	*b*	*ϑ*	*N*	*k*
34	5	24·2	748	17	11·22	0·00303
69	„	18·6	747	18	8·57	0·00319
91	7·5	22·4	744	19	6·82	0·00351
120	10	25·9	745	18	5·94	0·00316
165	15	20·2	750	19	3·10	0·00401
						Mittel 0·00340

ξ = 0·00425 $\varkappa$ = 21900

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 310.

b. Diäthylbenzylamin und Bromwasserstoff.

Tabelle 64.

0·87 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·1-norm. 0·815 g $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
44·8	5	21·9	756	19	10·17	0·00325
71	„	18·6	754	20	8·57	0·00310
92·1	7·5	23·1	750	20·5	7·04	0·00331
140	„	18·2	758	15	5·75	0·00281
189	10	18·4	750	20	4·22	0·00279
261	12·5	14·0	757	„	2·58	0·00284

ξ = 0·00215 $\varkappa$ = 21200 Mittel 0·00301

Tabelle 65.

1·74 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·2-norm. 1·63 g $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
40·2	5	22·0	756	18	10·26	(0·00352)
69	„	16·1	„	„	7·51	0·00402
91	7·5	18·9	„	18·5	5·86	0·00423
117·8	10	18·9	747	18	4·45	0 00436

ξ = 0·003 $\varkappa$ = 21900 Mittel 0·00420

Tabelle 66.

3·48 g $C_6H_5NH_2.HBr$ = 0·4-norm. 3·26 g $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$ = 0·4-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
19·5	5	24·0	755	18	11·18	0·00536
44	„	17·2	756	19	7·99	0·00569
68·5	„	13·4	„	18	6·25	(0·00519)
90·7	10	17·3	„	„	4·03	0·00603
117	12·5	15·6	747	„	2·87	0·00594

Mittel 0·00575

ξ = 0·0041 $\varkappa$ = 23500

Die Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten sind:

Bei den Versuchen mit Salzsäure 21200

Bromwasserstoff 22200

Das Mittel aus allen Versuchsreihen ist:

$$\varkappa = \mathbf{21700}.$$

10. Versuche mit Triäthylamin.

Hier seien noch einige Versuche mit salzsaurem Triäthylamin mitgeteilt, die Herr Dr. Bandke ausgeführt hat. In diesem Falle wurde etwas anders als bei den übrigen Versuchen verfahren, indem nicht Anilinsalz und die freie Base angewandt, sondern indem zu der Lösung des Diazoamidobenzols in Anilin die berechneten Mengen salzsaures Triäthylamin zugesetzt wurden.

Tabelle 67.

0·687 g $(C_2H_5)_3N.HCl$ = 0·1-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
456·3	5	21·5	748	16	10·03	0·000332
671·0	„	16·7	754	„	7·85	0·000384
784·8	7·5	18·9	744	15	5·87	0·000489
953·7	12·5	23·6	751	14	4·42	(0·000532)

ξ = 0·00053 $\varkappa$ = 395000 Mittel 0·000402

Tabelle 68.

1·374 g $(C_2H_5)_3N.HCl$ = 0·2-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
210·7	5	22·7	754	16	10·67	0·000592
281·4	„	22·0	764	14	10·58	0·000456
456·1	„	21·0	748	16	9·79	0·000355
832·6	7·5	15·1	„	13·5	4·75	0·000572
952·7	15	22·1	„	15	3·45	0·000645
						Mittel 0·000524

ξ = 0·000655 $\varkappa$ = 466000

Tabelle 69.

2·748 g $(C_2H_5)_3N.HCl$ = 0·4-norm.

t	v	V	b	ϑ	N	k
210·8	5	21·8	740	16	10·05	0·000715
310·4	„	18·8	758	„	8·89	0·000657
545·4	7·5	16·2	743	15	5·03	0·000829
646·4	15	25·5	751	15·5	3·99	0·000854

ξ = 0·000955 $\varkappa$ = 440000 Mittel 0·000764

Als Mittel aus den drei Versuchsreihen ergiebt sich:

$$\varkappa = 434000.$$

Zusammenfassung der Versuche über Aminolyse.

Es hat sich aus den oben mitgeteilten Versuchen unzweifelhaft ergeben, dass die verschiedenen Basen in Anilinlösung eine sehr verschiedene Stärke zeigen, die durch die Verteilung der anwesenden Säuren zwischen der Base und dem Lösungsmittel zum Ausdruck kommt. Die Verteilung ist von der Natur der angewandten Säure unabhängig.

Die folgende Zusammenstellung giebt die gefundenen Gleichgewichtskonstanten in aufsteigender Ordnung.

Base	$\varkappa$
Chinolin	1·66
Pyridin	2·32
Tribenzylamin	2·95
Chinaldin	5·31
α-Pikolin	10·7

Base	$\varkappa$
s-Collidin	287
Dimethylbenzylamin	10500
Diäthylbenzylamin	21700
Triäthylamin	434000

Zunächst sei auf den Einfluss hingewiesen, den die Substitution von Wasserstoff durch Methylgruppen auf die Stärke der Basen ausübt. Die Konstante des α-Pikolins ist mehr als viermal so gross, als die des Pyridins, das *s*-Collidin (dreifach methyliertes Pyridin) zeigt einen Wert, der das 123fache der Pyridinkonstante ist. Etwas ähnliches bietet das Verhältnis von Chinolin und Chinaldin (α-Methylchinolin). Bei den wässerigen Lösungen der Basen tritt die gleiche Erscheinung ein. So schloss schon Walker[1]) aus der Leitfähigkeit des salzsauren Chinolins und Chinaldins, dass erstere Base schwächer als letztere sein müsse. Lellmann und Gross, die allerdings nicht mit rein wässerigen Lösungen, sondern mit Alkohol-Wassermischungen arbeiteten, fanden, dass α-Pikolin stärker als Pyridin, Chinaldin stärker als Chinolin sei. Aus der Zusammenstellung ihrer Resultate[2]) geht hervor, dass die Reihenfolge dieser vier Basen dieselbe ist, wie die von uns gefundene: α-Pikolin > Chinaldin > Pyridin > Chinolin.

Bei den drei untersuchten Benzylaminderivaten hat es sich ergeben, dass das Tribenzylamin viel schwächer ist, als die beiden Dialkylbenzylamine. Nach allem, was man über den Einfluss der Benzylgruppe weiss, muss in wässerigen Lösungen ein ähnliches Verhältnis bestehen. Die Konstante des Diäthylbenzylamins ist doppelt so gross, wie die des Dimethylbenzylamins. Auch dafür lässt sich ein analoger Fall bei den wässerigen Lösungen beibringen. Nach Bredig[3]) sind die Affinitätskonstanten der äthylsubstituierten Ammoniake durchwegs grösser, als die der entsprechenden Methylverbindungen. Dass zwischen den Konstanten der aminolytischen Spaltung und den Affinitätsgrössen eine Beziehung bestehen muss, geht schon aus der oben gebrachten Zusammenstellung deutlich hervor. Die Pyridin- und Chinolinbasen zeigen kleine Werte für $\varkappa$. Diese Basen müssen aber auch in wässeriger Lösung sehr schwach sein, da ihre Salze bekanntlich in Lösung starke Hydrolyse erleiden. Das Triäthylamin hingegen, das den grössten $\varkappa$-Wert besitzt, ist auch in wässeriger Lösung eine starke Base. Nach Bredig (l. c.) ist die Affinitätsgrösse ($100\,k$) 0·064. Da abgesehen von dieser Base die Affinitätsgrössen der untersuchten Verbindungen nicht bekannt sind, haben wir dieselben, soweit es möglich war, zu bestimmen gesucht.

---

[1]) Diese Ztschr. **4**, 339. [2]) Lieb. Ann. **263**, 297. [3]) Diese Ztschr. **13**, 298.

Die Affinitätsgrössen der untersuchten Basen.

Zunächst haben wir die Affinitätsgrössen von Dimethyl- und Diäthylbenzylamin durch direkte Bestimmung der Leitfähigkeit festgestellt. Diese, wie alle übrigen derartigen Versuche, wurden bei 25° vorgenommen. Das Dimethylbenzylamin, das, wie auch Tafel[1]) kürzlich beobachtet hat, in Wasser ziemlich leicht löslich ist, konnte auch in konzentrierteren Lösungen untersucht werden. Bei Diäthylbenzylamin mussten wir uns seiner Schwerlöslichkeit wegen mit verdünnteren Lösungen begnügen. In den Tabellen bedeutet v die Anzahl Liter Wasser auf ein g-Molekül, M_v die molekulare Leitfähigkeit bei dem Volumen v, $100\,m$ den mit 100 multiplizierten Dissociationsgrad, $100\,K$ die mit 100 multiplizierte Affinitätskonstante.

v	M_v	$100\,m$	$100\,K$
Leitfähigkeit des Dimethylbenzylamins bei 25°.			
$M_\infty = 196$.			
18·07	2·61	1·338	0·00100
36·14	3·67	1·874	0·00099
72·28	5·20	2·652	0·00100
144·56	7·52	3·838	0·00106
289·12	10·97	5·592	0·00114
578·24	15·23	7·770	0·00113
$100\,K = 0{\cdot}00105$.			
Leitfähigkeit des Diäthylbenzylamins bei 25°.			
$M_\infty = 192$.			
137·7	13·06	6·760	0·00356
275·4	18·20	9·497	0·00367
550·8	24·71	12·854	0·00345
$100\,K = 0{\cdot}00356$.			

Wie schon oben erwähnt ist, lässt sich das *s*-Collidin in ähnlicher Weise, wie Ammoniak titrieren. Dies deutete schon darauf hin, dass es eine stärkere Base ist, als die übrigen Pyridinbasen, und liess eine Bestimmung der Affinitätskonstante durch die Leitfähigkeit als möglich erscheinen. Dies hat sich auch wirklich bestätigt.

Leitfähigkeit des *s*-Collidins bei 25°.

$M_\infty = 202$.

v	M_v	$100\,m$	$100\,K$
8·9	0·2803	0·1388	0·0000214
17·8	0·4137	0·2050	0·0000234
35·6	0·6013	0·2977	0·0000247
71·2	0·8829	0·4370	0·0000268

$100\,K = 0{\cdot}0000241$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 72.

Die Affinitätskonstante des Collidins ist demnach der hundertste Teil von derjenigen des Ammoniaks.

Wir haben auch versucht, die Leitfähigkeit des α-Pikolins zu messen. Ist auch bei der voraussichtlichen kleinen Leitfähigkeit dieser Base die Affinitätsgrösse auf diesem Wege nicht genau festzustellen, so ist doch die Grössenordnung derselben zu erkennen.

Leitfähigkeit des α-Pikolins bei 25°.

$M_\infty = 206.$

v	M_v	$100\,m$	$100\,K$
11·3	0·1582	0·0768	0·0000053
22·6	0·1808	0·09	0·0000037
45·2	0·2409	0·12	0·0000032
90·4	0·4574	0·22	0·0000053
180·8	0·6190	0·30	0·0000050
361·6	0·8426	0·408	0·0000046

$100\,K = 0{\cdot}0000045?$

Die Affinitätsgrösse des Pyridins haben wir in der Weise festgestellt, dass wir zunächst nach dem Verfahren von Bredig[1]) die hydrolytische Konstante eines Salzes des Pyridins bestimmten, woraus dann die Affinitätskonstante der Base berechnet werden konnte. Wir wählten für diesen Versuch das schön krystallisierende salpetersaure Pyridin. Zunächst wurde die Leitfähigkeit von Lösungen dieses Salzes in reinem Wasser gemessen (M_v), dann wurden dieselben Verdünnungen unter Zusatz von etwas Pyridin ($^1/_{50}$-norm.) untersucht und so die Leitfähigkeit bei zurückgedrängter Hydrolyse (μ_v) bestimmt. Ist die Leitfähigkeit der Salpetersäure μ_{HNO_3} bekannt (wir setzen diese gleich 390, der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten), so lässt sich x, der Grad der hydrolytischen Dissociation nach der Formel:

$$x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_v - \mu_{HNO_3}}$$

berechnen. Die Konstante der Hydrolyse, C, ist durch die Gleichung:

$$C = \frac{(1-x)\,v}{x^2}$$

gegeben. Nun besteht die Beziehung:

$$C = \frac{K}{55{\cdot}5\,K'},$$

worin K die Affinitätskonstante des Pyridins, K' diejenige des Wassers

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 321.

bedeutet. Da nun $55{\cdot}5\,K' = (1{\cdot}14 \times 10^{-7})^2$ ist[1]), so findet man K durch Multiplikation von C mit $1{\cdot}3 \times 10^{-14}$. Die Ergebnisse unserer Messungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Hydrolyse des salpetersauren Pyridins.

v	M_v	μ_v	$100\,x$	C
32	99·08	95·10	1·35	173000
64	103·73	98·14	1·92	176000
128	109·36	101·04	2·88	192000
256	114·24	103·80	3·65	185000
512	121·30	106·90	5·18	188000
			Mittel	183000

$$K = 183000 \times 1{\cdot}3 . 10^{-14} = 2{\cdot}4 \times 10^{-9}.$$

Nachdem diese Messungen schon ausgeführt waren, hatte Herr Dr. Bredig die grosse Liebenswürdigkeit, uns die Ergebnisse von Untersuchungen zur Verfügung zu stellen, die er vor Jahren über die Hydrolyse der salzsauren Salze von Pyridin, Chinolin und Chinaldin ausgeführt hat. Wir sagen Herrn Dr. Bredig für dieses Entgegenkommen unseren verbindlichsten Dank.

Aus seinen Versuchen ergiebt sich die Affinitätsgrösse des Pyridins zu $2{\cdot}1 \times 10^{-9}$, ein Wert, der dem von uns gefundenen sehr nahe kommt. Die Affinitätsgrösse des Chinolins ist nach seinen Messungen $0{\cdot}8 \times 10^{-9}$, die des Chinaldins ungefähr 4×10^{-9}.

Damit wären die Affinitätsgrössen aller von uns auf die aminolytische Konstante untersuchten Basen bestimmt, mit Ausnahme des Tribenzylamins. Bei der Schwerlöslichkeit dieser Base und ihrer Salze haben wir es nicht versucht, die Affinitätsgrösse zu messen. Immerhin konnten wir feststellen, dass K einen kleinen Wert haben muss, denn das salzsaure Tribenzylamin zeigt starke Hydrolyse. Man kann nämlich den Salzsäuregehalt dieses Salzes durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Baryt bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bestimmen. Dies deutet darauf hin, dass die Affinitätsgrösse des Tribenzylamins kaum grösser als die des Chinaldins sein kann, eher wohl kleiner.

In der folgenden Zusammenstellung haben wir einerseits die aminolytischen Konstanten $\varkappa$, anderseits die Affinitätskonstanten in wässeriger Lösung K nebeneinander gestellt, ferner haben wir die Quotienten $\frac{\varkappa}{K}$ berechnet.

[1]) Dies ist der von Löwenherz (diese Zeitschr. 25, 392) berechnete Mittelwert der verschiedenen Bestimmungen.

Base	$\varkappa$	K	$\frac{\varkappa}{K} \times 10^{-8}$
Chinolin	1·66	$0{\cdot}8 \times 10^{-9}$	20
Pyridin	2·32	$2{\cdot}3 \times 10^{-9}$	10
Chinaldin	5·31	4×10^{-9}	11
α-Pikolin	10·7	$4{\cdot}5 \times 10^{-8}$?	2·4?
s-Collidin	$2{\cdot}87 \times 10^{2}$	$2{\cdot}4 \times 10^{-7}$	12
Dimethylbenzylamin	$1{\cdot}05 \times 10^{4}$	$1{\cdot}05 \times 10^{-5}$	10
Diäthylbenzylamin	$2{\cdot}17 \times 10^{4}$	$3{\cdot}56 \times 10^{-5}$	6·1
Triäthylamin	$4{\cdot}34 \times 10^{5}$	$6{\cdot}4 \times 10^{-4}$	6·8

Die Reihenfolge der aminolytischen und der Affinitätskonstanten ist demnach dieselbe. Aber auch das Verhältnis der beiden Konstanten differiert bei den einzelnen Basen nicht stark. Vielleicht wird die Übereinstimmung eine noch bessere werden, wenn die beiden Konstanten bei derselben Temperatur bestimmt sind. In der obigen Zusammenstellung beziehen sich die $\varkappa$-Werte auf 45°, die K-Werte auf 25°. Auch ist zu bedenken, dass die aminolytischen Konstanten nicht sowohl den Dissociationskonstanten der Basen in wässeriger Lösung entsprechen, als vielmehr den im allgemeinen von den Dissociationskonstanten verschiedenen Konstanten, die sich auf das Gleichgewicht von Basenanhydrid und Ammoniumhydroxyd beziehen. Jedenfalls geht aus unseren Versuchen hervor, dass die Stärke der Aminbasen in wässeriger Lösung, wo sie als dissociierte Ammoniumhydroxyde wirken, und in Anilinlösung, in der sie als Anhydride vorhanden sind, in ähnlicher Weise zum Vorschein kommt. Die Base, die in wässeriger Lösung stark ist, ist es auch in Anilinlösung, ist eine Base in wässeriger Lösung wenig dissociert, so wird sie auch in Anilinlösung nur wenig Säure dem Anilin entziehen können.

Es liegt auf der Hand, dass man beide Erscheinungen auf ein und dieselbe Ursache wird zurückführen müssen. Diese wird wohl in der verschieden starken Tendenz des Aminstickstoffs, fünfwertig zu wirken, zu suchen sein. Wenn eine Aminbase beim Lösen in Wasser elektrolytisch dissociert wird, so muss sie vorher Wasser anlagern, was mit einer Änderung der Stickstoffvalenz verknüpft ist, und je mehr die Base dissociiert ist, je stärker sie also ist, um so mehr Moleküle müssen sich mit Wasser verbunden haben [1]). Bei unseren Versuchen ist die Base als die stärkste definiert, die am meisten Säure der Anilinlösung

[1]) Es ist sehr erfreulich, dass die Frage nach dem Verhältnis der als Anhydrid, als nicht dissociiertes und als dissociiertes Hydrat im Wasser enthaltenen Mengen eines Körpers nun ihrer Lösung entgegengeht. Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II², 564.

entziehen kann, die also die grösste Menge Salz, in welchem ja der Stickstoff fünfwertig ist, bildet.

Man wird wohl, solange die Verhältnisse nicht weiter aufgeklärt sind, bei der Behandlung eines Falles, wie des der Aminolyse, so verfahren müssen, wie man die Vorgänge in wässerigen Lösungen vor Aufstellung der Dissociationstheorie behandelte. Man muss Aktivitätskoëffizienten für die Basen annehmen. Unsere aminolytische Konstante wäre dann das Verhältnis des Aktivitätskoëffizienten der tertiären Base zu dem des Anilins, geteilt durch die Anzahl der in einem Liter Anilin enthaltenen Grammmoleküle Anilin (abgerundet 11). Vielleicht werden Versuche mit anderen Basen als Lösungsmittel, wie z. B. p-Toluidin, neues Licht in diese Erscheinung bringen. Solche Versuche sind zur Zeit im Gange.

Nachdem nachgewiesen ist, dass die Stärkeverhältnisse der Basen auch da zum Ausdruck kommen, wo von einer elektrolytischen Dissociation derselben im gewöhnlichen Sinne nicht die Rede sein kann, liegt der Gedanke nahe, ob nicht vielleicht unter Umständen auch bei den Säuren etwas Ähnliches vorkommen kann. Bei Reaktionen, die in Anilinlösung verlaufen, wie bei der Umwandlung der Diazoamidokörper und auch bei der Anilidbildung, kommt das, was man die verschiedene Stärke der Säuren nennt, deutlich zum Vorschein. Für die erstere Reaktion wurde schon früher [1]) nachgewiesen, dass sie von Salzsäure, Trichloressigsäure und Dichloressigsäure ungleich beeinflusst wird, und dass die unter dem Einfluss der drei Säuren erzielten Geschwindigkeitskonstanten ungefähr in demselben Verhältnis stehen, wie die Inversionskonstanten dieser Säuren bei der Zuckerinversion in wässeriger Lösung. Unsere Versuche stehen damit insofern im Einklang, als die in wässeriger Lösung schwach wirkende o-Nitrobenzoësäure die Diazoamidoumlagerung langsam verlaufen lässt, während Salpetersäure und Bromwasserstoff grosse Geschwindigkeitskonstanten ergaben, wenn auch der Parallelismus mit der Wirksamkeit in wässeriger Lösung insofern verwischt ist, als Salzsäure, Bromwasserstoff und Salpetersäure nicht die gleichen Konstanten zeigen. Es ist nun die Frage, ob die ungleiche Stärke der Säuren in Anilinlösung, wie dies in der oben zitierten Arbeit angenommen wurde, lediglich auf dem ungleichen Dissociationsgrad beruht, wie bei den wässerigen Lösungen, oder ob hier etwas anderes ins Spiel kommt. Eine, wenn auch geringe, Dissociation wird in den Anilinlösungen anzunehmen sein, wie aus den bisher bekannten Leit-

---

[1]) Goldschmidt und Reinders, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1905.

fähigkeitsbestimmungen hervorgeht. Dass diese Dissociation nur gering sein kann, folgt aus den kryoskopischen Versuchen, wobei eine solche nicht nachweisbar war. Dagegen nun, dass diese Dissociation das Massgebende bei den katalytischen Wirkungen der in Anilin gelösten Säuren ist, lassen sich verschiedene Bedenken anführen. Schon in der Arbeit von Goldschmidt und Reinders ist darauf hingewiesen worden, dass die Proportionalität zwischen der Konzentration der Säuren und den Geschwindigkeitskonstanten gegen diese Annahme spricht. Diese Proportionalität zeigt sich nicht nur bei starken, sondern auch bei schwächeren Säuren, wie schon gelegentlich der Dichloressigsäure gezeigt wurde, und wie auch Dr. Bandke neuerdings bei der o-Nitrobenzoësäure fand. Diese giebt nämlich bei 25° in $^1/_{10}$-norm. Lösung die Geschwindigkeitskonstante 0·000795, in $^2/_{10}$-norm. Lösung die Konstante 0·00186. Ferner wäre unter der Annahme, dass der dissociierte Anteil das Wirksame ist, zu erwarten, dass Gemenge verschieden wirkender Säuren Geschwindigkeitskonstanten ergäben, die kleiner sind, als die Summe der Einzelkonstanten. Nun hat Dr. Bandke bei 25° salzsaures und bromwasserstoffsaures Anilin, jedes $^1/_{10}$-norm., auf eine Anilinlösung von Diazoamidobenzol einwirken lassen. Die Konstante für Salzsäure ist 0·0059, die für Bromwasserstoff 0·0105. Für das Gemenge wurde k gleich 0·016 gefunden, also beinahe die Summe der Einzelwerte. Die erwartete Beeinflussung ist also nicht eingetreten. Endlich sei darauf hingewiesen, dass die katalytische Wirkung der Säuren durch Zusatz eines ihrer Salze nicht verringert wird, wie unter der Annahme der Wirksamkeit des dissociierten Anteils der Säure erwartet werden sollte. Dies zeigen unsere oben mitgeteilten Versuche deutlich, auch hat es sich durch besonders zu dem Zweck angestellte Versuche nachweisen lassen.

Nach den oben dargelegten Thatsachen scheint es nicht unmöglich, dass das, was man als Stärke der Säuren bezeichnet, unter geeigneten Umständen auch dann zum Vorschein kommen kann, wenn die nicht dissociierten Säuren in Wirksamkeit treten. Diese Verhältnisse, deren Aufklärung auch für die Theorie der Anilidbildung von Wichtigkeit ist, müssen natürlich noch eingehender untersucht werden, und sind auch derartige Versuche schon in Angriff genommen. Einstweilen übergeben wir unsere Arbeit über die Aminolyse den Fachgenossen als einen ersten Versuch, die noch weniger bekannten Affinitätsphänomene von nicht dissociierten Substanzen mit den gründlich durchstudierten der Elektrolyte in Verbindung zu bringen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium

Die Verbindungen des Li, Na und K mit Hg, bestimmt aus ihrem spezifischen Volumen.

Von

E. Maey.

(Mit 1 Figur im Text.)

1. Frühere Bestimmungen von Verbindungen unter den Alkaliamalgamen.

Die Amalgame des Natriums und Kaliums sind gegenüber den übrigen Amalgamen, von denen man wohl die meisten als Gemische nicht als Verbindungen anzusehen hat, schon frühzeitig durch ihre besonderen Eigenschaften aufgefallen. Die hohe Verbindungswärme, welche bei einer plötzlichen Vereinigung von Quecksilber mit Alkalimetall zu Feuererscheinungen Anlass giebt, und die unter günstigen Verhältnissen sich bildenden Krystalle lassen unter ihnen Verbindungen vermuten.

Solche Krystalle sind als die Verbindungen $NaHg_6$ und KHg_{12} zuerst von Kraut und Popp[1]) analysiert worden; zugleich beschreiben diese Forscher eine bemerkenswerte Bildung der Krystalle in wässeriger Lösung von KOH oder K_2CO_3, bez. $NaOH$ oder Na_2CO_3 unter Einwirkung 3 %igen Natriumamalgams.

Neuerdings hat Kerp[2]) diese Krystalle nach einer gründlichen Befreiung vom anhaftenden flüssigen Amalgam von neuem analysiert; er findet für die Natriumamalgam-Krystalle einen Gehalt von 2·13 % Natrium, während $NaHg_6$ nur 1·88 % enthalten darf. Er bestimmt daher die Krystalle als die Verbindung $NaHg_5$, welche einen Gehalt von 2·25 % Natrium erfordert; die Differenz ist aus dem noch immer anhaftenden flüssigen Amalgam erklärlich.

Die Auffassung dieser Amalgame als Verbindungen stützt sich hauptsächlich auf die Krystallbildung. Beim Zusammenschmelzen der Alkalimetalle mit Quecksilber in anderem Gewichtsverhältnis kann man nun noch andere Krystallbildungen beobachten, die freilich nicht so

[1]) Lieb. Ann. der Chemie und Pharmacie **159**, 188 (1871).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 284 (1898); derselbe erwähnt daselbst eingehend die sonstige auf die Alkaliamalgame sich beziehende Litteratur.



deutlich ausgeprägt sind, wie bei den oben genannten Verbindungen. Immerhin deuten auch solche Krystalle auf die Existenz noch anderer Verbindungen des Quecksilbers mit den Alkalimetallen. Ist aber, wie die Analysen von Kraut und Popp und im Gegensatze dazu die von Kerp zeigen, eine reine Scheidung der Verbindungen aus dem übrigen Gemenge schon in dem einfachsten Falle schwierig, in welchem bei gewöhnlicher Temperatur sich feste Krystalle im flüssigen Amalgam abscheiden, so dürfte eine Scheidung der übrigen Verbindungen aus ihren bei gewöhnlicher Temperatur festen Gemengen kaum möglich sein.

Hier müssen zur Bestimmung von Verbindungen Methoden zur Anwendung kommen, welche auf eine Scheidung derselben verzichten. Eine solche ist schon mit Erfolg von Berthelot[1]) bei den Alkaliamalgamen versucht worden. Derselbe hat die Verbindungswärme der Alkaliamalgame beliebiger Zusammensetzung beobachtet, und aus der abweichenden Änderung derselben für gewisse Prozentgehalte an Alkalimetall, die einfachen Atomverhältnissen entsprechen, auf die Existenz von Verbindungen in solchem Atomverhältnis geschlossen.

Wenn die von Berthelot gewonnenen Resultate nicht die gewünschte Sicherheit erhalten haben, so liegt dieses neben der noch immer zu geringen Zahl von Beobachtungen hauptsächlich an der Schwierigkeit einer sicheren Bestimmung der Verbindungswärmen. Berthelot selbst bespricht eine Reihe von Fehlerquellen, deren genügende Vermeidung nur teilweise möglich ist. Die theoretischen Grundlagen seiner Methode haben sich trotz der Unsicherheit der Resultate gut bewährt.

Ich will daher im folgenden auf ganz ähnlicher theoretischer Grundlage, nur dass ich statt der Verbindungswärmen die spezifischen Volumina[2]) der Alkaliamalgame untersuche, da diese sich mit viel grösserer Sicherheit bestimmen lassen, von neuem die Bestimmung aller Verbindungen, welche die Alkalimetalle Natrium, Kalium und Lithium mit dem Quecksilber eingehen, in Angriff nehmen.

2. Theoretisches.

Den Angaben der Beobachtungen seien folgende Betrachtungen vorausgeschickt, welche zeigen sollen, in welcher Darstellung dieselben am deutlichsten die Natur der Alkaliamalgame verraten.

[1]) Ann. de chim. et de phys. (5) **18**, 433 (1879).

[2]) Über den Vorzug des spezifischen Volumens vor dem spezifischen Gewicht bei theoretischen Untersuchungen: vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 782.

Die Grundannahmen, auf welche diese Betrachtungen sich aufbauen, sind genau analog den von Berthelot benutzten. Seine Rechnungen könnten daher hier übernommen werden, wenn man überall da, wo er befreite Verbindungswärme hat, Volumkontraktion setzt. Ich ziehe es jedoch vor, alle Beobachtungen statt auf ein Äquivalent Alkalimetall, wie Berthelot es thut, auf die Masseneinheit des untersuchten Amalgams zu beziehen und das spezifische Volumen der Amalgame als Funktion des relativen Gehaltes an Alkalimetall zu bestimmen. Zur Diskussion des Verlaufes dieser Funktion gehen wir von folgendem Satze aus:

„Werden zwei Stoffe X und Y mit den spezifischen Volumina v_1, bez. v_2 und den Massen x, bez. y gemischt, ohne dass sie eine chemische Verbindung eingehen, so ist das spezifische Volumen der Mischung:

$$v = \frac{x v_1 + y v_2}{x + y} = v_1 + (v_2 - v_1) \frac{y}{x + y},$$

oder, wenn $\frac{y}{x+y} = r$ gesetzt wird:

$$v = v_1 + (v_2 - v_1) . r. \tag{1}$$

Diese Gleichung setzt voraus, dass bei der Mischung keine spezifische Volumänderung der Bestandteile erfolgt. Dieses ist erfahrungsgemäss nur angenähert richtig. Eine Mischung zu gleichen Teilen Äthylalkohol und Wasser zeigt beispielsweise eine Volumverminderung von ca. $^1/_{30}$. Diese Erscheinung ist nicht wunderbar und zum Teil schon aus dem verschiedenen Molekularvolum der Bestandteile erklärlich. Bei vielen Legierungen der Metalle, die annähernd das gleiche Atomvolum haben, finden sich auch nur geringe Volumänderungen, z. B. für $Sn + Pb$ nur ca. $^1/_{100}$. Wir können demgemäss die Gleichung (1) in Worten durch folgenden Satz ausdrücken: „Bei Gemischen zweier Stoffe ist das spezifische Volumen mit gewisser Annäherung eine lineare Funktion des relativen Gehaltes r an einem der beiden Bestandteile."

Volumänderungen von ganz anderer Grössenordnung finden wir jedoch, wenn die Vereinigung von X und Y eine chemische Verbindung ist. Für die Verbindungen NaJ und $NaBr$ erhalten wir beispielsweise Kontraktionen von ca. $^1/_7$ und $^1/_3$ des spezifischen Volumens.

Wenn nun auch nicht alle Verbindungen so bedeutende Volumänderungen aufweisen, so lässt sich doch wenigstens in zahlreichen Fällen bei diesem verschiedenen Verhalten der Gemische und Verbindungen das spezifische Volumen und die aus diesem sich ergebende Kontraktion als Kriterium zur Feststellung von Verbindungen ebenso benutzen wie die Verbindungswärme.

Bei der Vereinigung von Quecksilber mit den Alkalimetallen beobachten wir nun derartige Kontraktionen, dass wir auch hieraus auf die Existenz von Verbindungen schliessen müssen. Aus den Beobachtungen **Berthelots**, sowie aus den verschiedenen zu beobachtenden Krystallformen geht sogar hervor, dass wir mehrere Verbindungen von Quecksilber mit ein und demselben Alkalimetall anzunehmen haben; wir müssen daher die Möglichkeit ins Auge fassen, dass wir bei willkürlichen Kompositionen Gemische zweier Verbindungen vor uns haben, die zu erkennen Satz (1) uns die Möglichkeit bietet; denn das spezifische Volumen derselben müsste sich als lineare Funktion des relativen Gehaltes an einer der Verbindungen darstellen lassen. Da jedoch die Existenz bestimmter Verbindungen, den Bestandteilen der Gemische, noch nicht genügend sicher gestellt ist, so würde die Beziehung des spezifischen Volumens auf den relativen Gehalt an einer der beiden Verbindungen eine Schwierigkeit der Untersuchung bieten, die wir durch Anwendung des folgenden, rein arithmetischen Satzes vermeiden.

Verstehen wir unter x und y die Massen zweier Elemente eines Gemisches zweier Verbindungen (1) und (2) dieser Elemente, unter x_1, y_1 und x_2, y_2 die Massen der Elemente, welche in der Verbindung (1), bez. (2) enthalten sind, so ist

$$x = x_1 + x_2 \quad \text{und} \quad y = y_1 + y_2,$$

und es gilt folgende identische Gleichung:

$$\frac{y}{x+y} = \frac{y_2}{x_2+y_2} \cdot \frac{x_2+y_2}{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)} + \frac{y_1}{x_1+y_1} \cdot \left(1 - \frac{x_2+y_2}{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)}\right).$$

$\frac{y}{x+y} = r$ ist der relative Gehalt der Komposition an dem Elemente Y.

$\frac{y_1}{x_1+y_1} = r_1$ und $\frac{y_2}{x_2+y_2} = r_2$ sind als die entsprechenden relativen Gehalte der beiden bestimmten Verbindungen zwar noch unbekannte, aber feste Zahlen, während $\frac{x_2+y_2}{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)} = q$ der willkürliche relative Gehalt des Gemisches an der Verbindung (2) ist. Mit diesen Bezeichnungen wird aus der obigen Gleichung:

$$r = r_2 q + r_1 (1-q) = r_1 + (r_2 - r_1) q, \qquad (2)$$

in Worten: der relative Gehalt des Gemisches an einem der beiden Elemente ist eine lineare Funktion des Gehaltes an einer der beiden Verbindungen.

Ist nun das spezifische Volumen einer Komposition von Natrium und Quecksilber eine lineare Funktion des relativen Gehaltes q an einer von zwei sie zusammensetzenden Verbindungen, wo $0 < q < 1$ ist, so muss es auch eine lineare Funktion des relativen Gehaltes r an einem der Elemente, z. B.: Natrium, sein, wo dann für r die noch zu findenden Grenzen gelten:

$$r_1 < r < r_2.$$

Wird ausserhalb dieser Grenzen das spezifische Volumen durch andere lineare Funktionen dargestellt, so bildet der das spezifische Volumen graphisch darstellende Linienzug an den durch r_1 und r_2 definierten Stellen Ecken.

Der Gang der experimentellen Untersuchung muss nun der sein, dass für eine solche Reihe von Werten r das spezifische Volumen v bestimmt wird, dass die erhaltenen Wertepaare den Verlauf der Funktion $v = f(r)$ so vollständig kennzeichnen, dass durch die deutlich hervortretenden Ecken diejenigen Werte von r bestimmt sind, welche bei einfachem Atomverhältnis auf die Existenz bestimmter Verbindungen schliessen lassen.

Es ist wünschenswert, die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Beobachtungen durch eine graphische Darstellung zu veranschaulichen. Dieses lässt sich jedoch für die Grössen v und r in der vorliegenden Anwendung wegen der grossen Differenzen der spezifischen Volumina und der Atomgewichte des Quecksilbers einerseits und der Alkalimetalle anderseits auf beschränktem Raume nicht deutlich verwirklichen. Es empfiehlt sich daher, eine Transformation der gedachten Darstellung zu benutzen, die den genannten Missstand nicht aufweist, welche jedoch ebenfalls erstens eine gewisse physikalische Bedeutung besitzt, und in der zweitens auch alle geraden Linien der gedachten Darstellung wieder in Gerade übergehen. Eine solche erhalten wir, wenn wir für v und r einführen:

$$V = \frac{V_1 n_1 + V_2 n_2}{n_1 + n_2} = V_1 + (V_2 - V_1) R,$$

$$R = \frac{n_2}{n_1 + n_2};$$

hierin bedeutet V_1 das Atomvolumen des Quecksilbers, V_2 das des Alkalimetalles in der Komposition, n_1 die Anzahl der Atome Quecksilber und n_2 die des Alkalimetalles. V ist also als mittleres Atomvolumen und R als relativer Atomgehalt der Komposition an Alkalimetall zu bezeichnen. Die beiden Gleichungen, welche diese gewünschte Transformation ver-

mitteln, erhalten wir auf folgende Weise. Bedeuten M_1 und M_2 die Atomgewichte zweier Elemente, m_1 und m_2 ihre Mengen in einer Komposition, so ist:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2},$$

und es gilt folgende identische Gleichung:

$$\frac{n_1 + n_2}{n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_2}{M_2}} = \left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right) + \frac{M_2}{M_1}\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right),$$

oder:

$$\frac{1}{R} = \left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right) + \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{1}{r}.$$

Zweitens ist:

$$V = \frac{V_1 n_1 + V_2 n_2}{n_1 + n_2} = \frac{v_1 M_1 n_1 + v_2 M_2 n_2}{n_1 + n_2}$$

$$= \frac{v_1 m_1 + v_2 m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2} \cdot \frac{n_2 M_2}{n_1 + n_2}$$

$$= v \cdot \frac{1}{r} \cdot R \,.\, M_2.$$

Ist nun $v = a + b.r$, wo a und b zwei Konstante bedeuten, so ergiebt sich durch Einführung von V und R:

$$V = aM_1 + \left[M_2(a + b) - M_1 a\right].R;$$

also ist, wie gewünscht wurde, dann auch V eine lineare Funktion von R.

3. Beobachtungsverfahren.

Quecksilber und Natrium, bezw. Kalium wurden nach ungefähr erwünschtem Verhältnis unter heissem Petroleum in Reagensgläsern zusammengeschmolzen. Mit Lithium musste, teils des hohen Schmelzpunktes von 180° wegen, teils wegen der Heftigkeit der Verbindung anders verfahren werden. Es wurde ohne Petroleum in einer kleinen, eisernen, verschlossenen Retorte mit Quecksilber zusammengeschmolzen; dann wurden die leichter schmelzbaren Amalgame noch einmal unter Petroleum umgeschmolzen, die anderen von oberflächlichen Verunreinigungen nur mechanisch befreit. Auf die Schwierigkeiten, die die Herstellung und Behandlung einzelner Kompositionen bereitete, komme ich nach Angabe der Beobachtungen zurück.

Die erhaltenen Stücke wurden dann in reinem Petroleum abgespült und in einem kleinen aufgehängten Glasgefäss von ca. 1·5 g Gewicht zur spezifischen Gewichtsbestimmung nach dem Archimedischen Prinzip in Petroleum bei Zimmertemperatur gewogen. Für die Berechnung der

Dichte der Amalgame war die Temperatur des Petroleums als Argument der Dichte des letzteren von Wichtigkeit. Für die Dichte des Amalgams kam die Temperatur nicht in Betracht, da bei einer Reihe von Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen die gefundenen Differenzen in die Grenze der Beobachtungsfehler fielen.

Das spezifische Gewicht der flüssigen Amalgame wurde mit einem Pyknometer von ca. 10 ccm Inhalt genauer als das der übrigen festgestellt und durch Beobachtung der Füllung bei verschiedenen Temperaturen der Ausdehnungskoëffizient derselben ermittelt.

Nach der Wägung wurden die Amalgame in destilliertem Wasser welches zur Beschleunigung der Reaktion heiss erhalten wurde, zersetzt. Die erhaltene Lauge wurde mit $^1/_1$-norm. Schwefelsäure titriert und das ausgewaschene Quecksilber gewogen.

Hiermit hat man alle Daten zur Bestimmung des spezifischen Volumens und des Prozentgehaltes an Alkalimetall.

Die Reihe der Fehlerquellen, mit denen die schwierigen Bestimmungen der Verbindungswärmen behaftet sind, und die von Berthelot eingehend erörtert und möglichst sorgfältig vermieden sind, ist bei diesen spezifischen Volumbestimmungen wesentlich vermindert, die bleibenden Fehler sind verkleinert.

Der Hauptfehler, die vorzeitige Zersetzung der Amalgame durch Oxydation der Alkalimetalle konnte, da die Amalgame unter Petroleum sowohl zusammengeschmolzen, als auch gewogen wurden, fast ganz vermieden werden. Da dieser Fehler der Oberfläche der untersuchten Stücke proportional ist, so arbeitete Berthelot mit bedeutenden Massen (ca. 100 bis 200 g); hier, wo er nur unbedeutend war, genügten kleinere Mengen (ca. $^1/_2$ ccm oder 1 bis 10 g).

Sodann kommen bei den vorliegenden Beobachtungen zwei Fehlerquellen nicht in Betracht, die bei den kalorimetrischen Untersuchungen eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Die Zersetzung der Amalgame kann in heissem Wasser vollzogen, und in einigen Stunden die vollständige Befreiung des Quecksilbers vom Alkalimetall abgewartet werden, während nach Berthelots Angabe die Zersetzung bei den kalorimetrischen Messungen nicht immer vollständig erfolgt war.

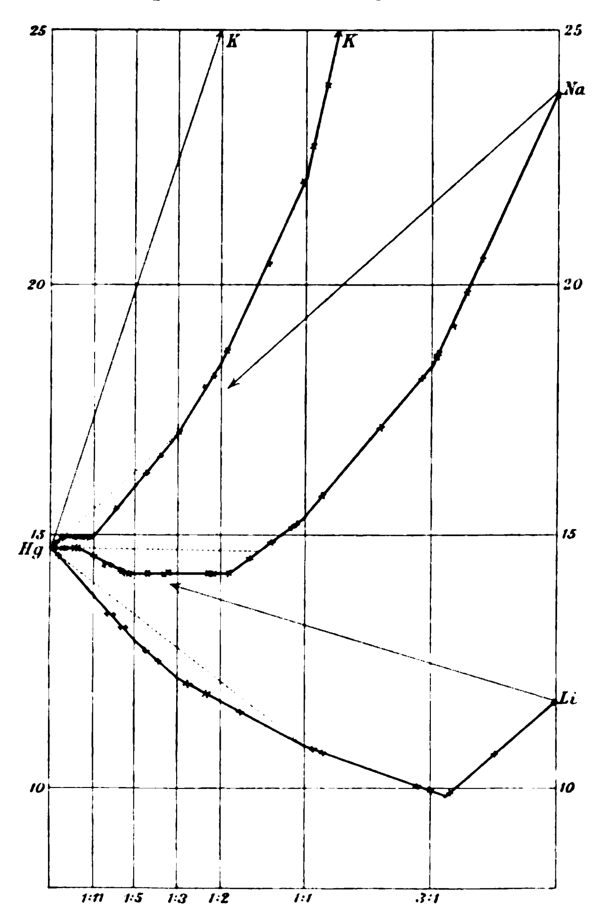
Die Verdampfungswärme von Wasser in dem sich entwickelnden Wasserstoff ist bei diesen Untersuchungen von keiner Bedeutung.

Nach allem diesem ist zu erwarten, dass die Beobachtungen des spezifischen Volumens der Amalgame eine bessere Übereinstimmung zeigen, als die der Verbindungswärme, was auch thatsächlich der Fall ist; ich glaube daher, auf diese Beobachtungen gestützt, mit grösserer

Sicherheit die Existenz bestimmter Verbindungen nachweisen zu können, als dieses auf Grund der Beobachtungen der Verbindungswärme möglich ist.

4. Beobachtungsergebnisse.

Zum übersichtlichen Vergleich der Beobachtungen verweise ich auf die graphische Darstellung. In dieser sind die an je einem Amalgam gemachten Beobachtungen durch je einen ×-Punkt eingezeichnet, wobei, gemäss den Erörterungen von S. 123, R, der relative Atomgehalt an Alkalimetall, als Abscisse und V, das mittlere Atomvolumen, als Ordinate benutzt ist. Der die Funktion $V = f(R)$ darstellende Linienzug ist für alle drei Alkalimetalle stark eingezeichnet; dazu ist, um die stattgehabte Kontraktion zu veranschaulichen, die Funktion $V = V_1 + (V_2 - V_1) R$, wo V_1 und V_2 die Atomvolumina der reinen Elemente bedeuten, als feine Linie beigefügt.



Wie die Beobachtungen zeigen, hat die Funktion $V = f(R)$ thatsächlich auf ausgedehnten Strecken einen geradlinigen Verlauf, so dass wir erkennen, dass die in dem Satz 1 (§ 2) enthaltene Annahme bei diesen Kompositionen mit genügender Genauigkeit gilt; die Anzahl deutlich hervortretender Ecken bei Werten R, welche einfache Atomverhältnisse ausdrücken, zeigt anderseits die Existenz bestimmter Verbindungen.

Zur numerischen Diskussion bleiben wir bei den Grössen v und r. Die folgenden Tabellen enthalten in der ersten Spalte $100 r = p$, den

Prozentgehalt des untersuchten Amalgams an Alkalimetall, in der zweiten Spalte v, das beobachtete spezifische Volumen. In der dritten Spalte ist v als lineare Funktion von p für gewisse Intervalle berechnet. Ein Zweifel, zu welchem Intervalle die Beobachtungen zu nehmen sind, war nur da möglich, wo diese in der nächsten Nähe der Grenzen dieser Intervalle liegen; sie sind zu dem Intervall gezogen worden, in welchem sie sich mit möglichst kleinem Fehler der Gleichung in Spalte drei anschliessen. Die vierte Spalte enthält die aus diesen Formeln berechneten Werte v' und die fünfte die Fehler $v - v'$, welche uns die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung zeigen. Die Abweichungen sind meist so klein und unregelmässig, dass wir sie wohl als zufällige Fehler in der Beobachtung oder Herstellung des Amalgams aufzufassen haben.

Natriumamalgame.

$100r = p$	v	$v = a + bp$	v'	$v - v'$	R	V
0.103	0.07436		0.07435	+ 0.00001	0.0088_5	14.78_3
0.260	0.07524	$v = 0.07379$	0.07522	+ 2	0.0222	14.78_0
0.292	0.07540	$+ 0.00550\,p$	0.07540	0	0.0248	14.77_7
0.597	0.07713		0.07707	+ 6	0.0496	14.77_5
0.620	0.07716		0.07720	— 4	0.0514	14.75_7
1.02_1	0.07878		0.07862	+ 16	0.0822	14.63_7
1.36_0	0.07952		0.07982	— 30	0.1070	14.42_7
1.50_7	0.08038	$v = 0.07502$	0.08034	+ 4	0.117_8	14.43_0
1.75_5	0.08117	$+ 0.00353\,p$	0.08122	— 5	0.134_4	14.33_0
1.82_8	0.08151		0.08147	+ 4	0.139_8	14.32_0
1.90_0	0.08168		0.08173	— 5	0.144_1	14.28_0
2.63	0.08546		0.08537	+ 9	0.190	14.24_0
3.20	0.08834	$v = 0.07077$	0.08854	— 20	0.223	14.20_0
3.32	0.08940	$+ 0.00555\,p$	0.08915	+ 25	0.230	14.27_0
4.85	0.09752		0.09766	— 14	0.307	14.23_0
5.08	0.0990		0.09896	— 4	0.318	14.26_0
5.82	0.1031		0.1028	+ 0.0003	0.349	14.27
6.90	0.1109	$v = 0.0585_3$	0.1110	— 1	0.392	14.51
8.09	0.1198	$+ 0.00760\,p$	0.1199	— 1	0.433	14.80
9.60	0.1314		0.1315	— 1	0.480	15.14
9.67	0.1324		0.1320	+ 4	0.482	15.21
11.5_8	0.1485		0.1484	+ 1	0.530	15.79
17.5_1	0.2013	$v = 0.0473$	0.2012	+ 1	0.649	17.19
24.3_0	0.2610	$+ 0.00879\,p$	0.2613	— 3	0.737	18.21
27.1_5	0.2865		0.2863	+ 2	0.764	18.59_0
27.2_5	0.2872		0.2873	— 1	0.765	18.59_0
30.5_7	0.3207	$v = 0.0096$	0.3211	— 4	0.793	19.17_5
34.3_8	0.3594	$+ 0.01019\,p$	0.3594	0	0.820	19.78_5
39.5_0	0.4132		0.4121	+ 11	0.850	20.50_5
100	1.0283[1])		1.0286	— 3	1	23.70_6

Lithiumamalgame.

$100r = p$	v	$v = a + bp$	v'	$v - v'$	R	V
0·0301	0·07407	$v = 0{\cdot}07379$	0·07407	0	0·0085	$14{\cdot}71_7$
0·0316	0·07407	$+ 0{\cdot}0093p$	0·07408	— 0·00001	0·0089	$14{\cdot}71_3$
0·464	0·07566		0·07592	— 26	0·1172	$13{\cdot}44_3$
0·503	0·07613	$v = 0{\cdot}07395$	0·07606	+ 4	0·1260	$13{\cdot}40_0$
0·546	0·07602	$+ 0{\cdot}00425p$	0·07627	— 25	0·1353	$13{\cdot}24_6$
0·591	0·07673		0·07646	+ 27	0·1449	$13{\cdot}22_5$
0·800	0·07775	$v = 0{\cdot}07191$	0·07775	0	0·1869	$12{\cdot}77_6$
0·946	0·07881	$+ 0{\cdot}00730p$	0·07882	— 1	0·2140	$12{\cdot}53_0$
$1{\cdot}29_9$	0·08191	$v = 0{\cdot}06740$	0·08182	+ 9	$0{\cdot}272_8$	$12{\cdot}09_3$
$1{\cdot}53_5$	0·08427	$+ 0{\cdot}01110p$	0·08444	— 17	$0{\cdot}307_6$	$11{\cdot}87_3$
$2{\cdot}16_6$	0·09153		0·09144	+ 9	0·387	$11{\cdot}49_5$
3·63	0·10771		0·10772	— 1	0·518	$10{\cdot}80_3$
3·92	0·11100	$v = 0{\cdot}06405$	0·11121	— 21	0·537	$10{\cdot}71_7$
8·39	0·16540	$+ 0{\cdot}01203p$	0·16500	+ 40	0·723	$10{\cdot}02_0$
9·50	0·17834		0·17835	— 1	0·749	$9{\cdot}89_5$
$11{\cdot}0_3$	0·1988	$v = 0{\cdot}0161$	0·1988	0	0·779	$9{\cdot}87_4$
$19{\cdot}5_8$	0·3395	$+ 0{\cdot}01656p$	0·3404	— 0·0009	0·874	$10{\cdot}64_6$
100	1·672 [1])		1·672	0	1	11·76

Kaliumamalgame.

$100r = p$	v	$v = a + bp$	v'	$v - v'$	R	V
0·184	0·07479	$v = 0{\cdot}07379$	0·07478	— 0·00001	0·00935	$14{\cdot}87_1$
0·378	0·07584	$+ 0{\cdot}00542p$	0·07584	0	0·0191	$14{\cdot}96_2$
$0{\cdot}95_0$	0·07747		0·07754	— 7	0·0468	$14{\cdot}92_8$
$1{\cdot}16_3$	0·07832	$v = 0{\cdot}07473$	0·07817	+ 15	0·0568	$14{\cdot}97_7$
$1{\cdot}31_6$	0·07858	$+ 0{\cdot}00296p$	0·07860	— 2	0·0636	$14{\cdot}93_0$
$1{\cdot}61_1$	0·07940		0·07950	— 10	0·0773	$14{\cdot}92_0$
1·96	0·08142		0·08136	+ 6	$0{\cdot}092_9$	$15{\cdot}09_3$
2·82	0·08650	$v = 0{\cdot}06956$	0·08653	— 3	$0{\cdot}129_3$	$15{\cdot}52_7$
4·27	0·09515	$+ 0{\cdot}00602p$	0·09527	— 12	$0{\cdot}185_9$	$16{\cdot}21_3$
5·14	0·10055		0·10050	+ 5	$0{\cdot}217_3$	$16{\cdot}63_0$
6·17	0·1068	$v = 0{\cdot}06510$	0·1070	— 0·0002	0·252	17·06
7·77	0·1183	$+ 0{\cdot}00679p$	0·1179	+ 4	0·301	17·96
8·44	0·1222		0·1224	— 2	0·321	18·17
$9{\cdot}3_5$	0·1290	$v = 0{\cdot}0545$	0·1287	+ 3	0·346	18·66
$12{\cdot}8_7$	0·1561	$+ 0{\cdot}00794p$	0·1567	— 6	0·430	20·43
$16{\cdot}0_5$	0·1823		0·1819	+ 4	0·495	21·99
$16{\cdot}9_8$	0·1929	$v = -0{\cdot}0063$	0·1924	+ 5	0·511	22·75
$18{\cdot}6_1$	0·2111	$+ 0{\cdot}011704p$	0·2115	— 4	0·539	23·94
100	1·1641 [1])		1·1640	+ 1	1	$45{\cdot}56_3$

[1]) Die spezifischen Volumina der reinen Alkalimetalle sind nicht von neuem beobachtet, sondern nach den Angaben der Tabellen von Landolt und Börnstein berechnet.

Die Grenzen, in welchen die obigen in Spalte 3 gegebenen Interpolationsformeln gelten, erhalten wir, indem wir für zwei aufeinander folgende Gleichungen die gemeinschaftlichen Lösungen p' aufsuchen. Ich lasse diese Werte in der Spalte 1 der nächsten Tabellen folgen:

Natriumamalgame.

p'	p	
0·62		
2·11	2·25	$NaHg_5$
	1·88	$NaHg_6$
5·97	5·44	$NaHg_2$
9·41	10·32	$NaHg$
26·9	25·66	Na_3Hg

Lithiumamalgame.

0·032		
0·67	0·697	$LiHg_5$
	0·581	$LiHg_6$
1·19	1·16	$LiHg_3$
3·60	3·39	$LiHg$
10·6	9·53	Li_3Hg

Kaliumamalgame.

0·38		
1·69	1·74	KHg_{11}
	1·60	KHg_{12}
5·80	6·11	KHg_3
9·22	8·89	KHg_2
16·2	16·33	KHg.

Die Spalte 2 enthält die Prozentgehalte der in Spalte 3 beigefügten einfachen Atomverhältnisse. Die Übereinstimmung der nebeneinander gestellten Werte p' und p muss als bemerkenswert anerkannt werden, besonders, wenn man berücksichtigt, dass geringe Änderungen der Interpolationsformeln merkliche Änderungen der Werte p' herbeiführen. Diese Übereinstimmung lässt daher auf die Existenz bestimmter Verbindungen in den angegebenen Atomverhältnissen schliessen.

Der erste Wert p' jeder Tabelle hat keine Beziehung zu irgend einer Verbindung; er ist der Prozentgehalt der gesättigten flüssigen Amalgame an Alkalimetall, und als solcher nur ein rückwärts errechneter Wert, der schon in Spalte 1 der vorigen Tabellen angegeben ist. Für die Natriumamalgame ist derselbe für verschiedene Temperaturen von Kerp durch zahlreiche Versuche bestimmt [1]). Der hier angegebene

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 17, 284 (1898).

Wert für Zimmertemperatur stimmt mit dem von Kerp überein. Es ergiebt sich ferner in Übereinstimmung mit Kerp statt $NaHg_6$, wie dieses von Kraut und Popp analysiert wurde, $NaHg_5$, Die nächste Verbindung, $NaHg_2$, ist schon von Berthelot vermutet; jedoch möchte ich auf einen Vergleich mit den Resultaten Berthelots in einem besonderen Abschnitt näher eingehen. $NaHg$ ist neu gefunden, während Na_3Hg schon von de Souza [1]) als Rückstand beim Abdampfen von Quecksilber aus Natriumamalgamen erhalten und als Verbindung vermutet wurde. Die gefundenen Lithiumverbindungen dürften alle zum erstenmal angegeben sein.

Bei den Kaliumamalgamen lässt sich statt auf KHg_{12}, wie es zuerst von Kraut und Popp analysiert wurde, hier eher auf KHg_{11} schliessen. Es muss allerdings zugegeben werden, dass die Bestimmungen von v und p nicht genau genug sind, um über KHg_{12} oder KHg_{11} zu entscheiden.

Dass aber der hier gefundene Grenzwert $p' = 1{\cdot}69$ eher kleiner ist als der Prozentgehalt der vorliegenden Verbindung, mag folgende Bemerkung wahrscheinlich machen. Die Beobachtung der spezifischen Volumina der zum Teil gut krystallisierten Amalgame der zweiten Gruppe lassen darauf schliessen, dass das Volumen derselben desto kleiner ist, je besser die Krystalle ausgebildet sind. Da sich nun die Krystalle der fraglichen Verbindung in der dritten Gruppe der Amalgame kaum noch bilden können, so dürfte das Volumen dieser Verbindung in dieser Gruppe gegen das in der zweiten etwas grösser sein, woraus sich eine Verkleinerung des Grenzwertes p' gegen den Prozentgehalt der gesuchten Verbindung ergiebt. Ähnliche Verhältnisse können wohl auch die Abweichungen erklären, welche andere Grenzwerte p' gegen die zugehörigen Prozentgehalte benachbarter Verbindungen zeigen, die sich zum Teil nicht mehr durch Beobachtungsfehler erklären lassen. Bezüglich KHg_{11} mag noch bemerkt werden, dass auch die eine von Kerp mitgeteilte Analyse einen geringeren Quecksilbergehalt ergab, als er bei KHg_{12} möglich ist; die in Aussicht gestellte Fortsetzung der Untersuchungen von Kerp dürfte bald eine Bestätigung herbeiführen.

Als neue Verbindungen finden wir ferner KHg_3, KHg_2 und KHg. Auf eine von de Souza [1]) vermutete Verbindung K_2Hg lässt sich aus diesen Beobachtungen nicht schliessen.

Einen bemerkenswerten Aufschluss über die Zusammensetzung der flüssigen Amalgame als Lösungen fester Verbindungen in Quecksilber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1050 (1881).

liefert uns ein Blick auf die graphischen Darstellungen. Verlängern wir die ersten geraden Strecken, welche das mittlere Atomvolumen der flüssigen Amalgame darstellen, geradlinig über ihre Grenze bis zum Schnitt mit der wahren Fortsetzung der Funktion $V = f(R)$, so trifft diese Verlängerung bei den Kaliumamalgamen die KHg_3 definierende Ecke, bei den Lithiumamalgamen die Ecke $LiHg$, bei den Natriumamalgamen trifft sie zwischen $NaHg_2$ und $NaHg$. Daraus lässt sich schliessen, dass in den flüssigen Amalgamen KHg_3, $LiHg$ und $NaHg_2$ oder $NaHg$ oder auch beides gelöst ist [1]), und dass die an Quecksilber reicheren krystallisierten Amalgame mit den krystallwasserhaltigen Hydraten vieler Salze zu vergleichen sind, welche in Lösung ihr Krystallwasser nicht festhalten [2]). Für die Natriumamalgame ist dieses zuerst schon von Kerp aus seinen Versuchen, den Schmelzpunkt von $NaHg_5$ zu bestimmen, vermutet worden. Die hier in die Augen springenden geometrischen Beziehungen erscheinen als gute Bestätigung dieser Vermutung.

Ich komme nun zur Besprechung einer Anzahl abweichender Bestimmungen des spezifischen Volumens, deren Gründe, bezw. Fehlerquellen.

Bei der Verschiedenheit der spezifischen Gewichtsbestimmung an Materialien derselben chemischen Zusammensetzung, welche verschiedener mechanischer Behandlung ausgesetzt wurden, kann die Übereinstimmung der obigen Resultate überraschen. Dazu ist zu bemerken, dass auch bei den Amalgamen verschiedene Resultate zu erhalten sind, je nach der mechanischen Behandlung derselben. Im allgemeinen wurden die Stücke durch ungestörtes, langsames Erstarren beim Abkühlen aus dem flüssigen Zustande gewonnen. Trotzdem zeigten sich bei gewissen Kompositionen deutlich einseitige Abweichungen von dem oben angegebenen gesetzmässigen Verhalten, und es kostete bei einigen eine Anzahl vergeblicher Bestimmungen, bis die jeder Komposition eigentümliche Fehlerquelle ermittelt war.

Wurden Stücke z. B. von $NaHg_5$ von ca. 10 g nach möglichst geringer Störung in Petroleum gewogen und dann stark deformiert, so zeigten sie sich in Petroleum um einige Mliligramm leichter, mithin hatte ihr Volumen durch diese Störung zugenommen; eine solche wurde bei den folgenden Bestimmungen möglichst vermieden.

[1]) Vielleicht deutet auch der auf Seite 137 angegebene Ausdehnungskoëffizient des flüssigen Na-Amalgams durch seine auffallende Grösse auf eine Dissociation von $NaHg_2$ in $NaHg + Hg$ bei der Erwärmung.

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 1, 1040.

Stücke von der Zusammensetzung $NaHg_2$, welche beim Zusammenschmelzen sofort erstarrt waren, zeigten bei den ersten Bestimmungen stets grössere Volumina als die gesetzmässigen. Bei dem schnellen Erstarren hatten die Bestandteile wohl keine Zeit zu einer gründlichen Vermischung gefunden; es hatten sich wahrscheinlich Kompositionen von mehr als zwei Verbindungen gebildet. Als später die Präparate von $NaHg_2$ stets noch unter siedendem Paraffin einige Zeit flüssig erhalten wurden, ergab sich das gesetzmässige Volumen.

Besonders eigentümlich verhielten sich die Amalgame von der ungefähren Zusammensetzung $LiHg_3$. Dieselben waren nicht durch direktes Zusammenschmelzen der Bestandteile zu erhalten. Es befand sich in der eisernen Retorte nach erfolgter Vereinigung von Lithium und Quecksilber am Boden stets $LiHg_5$, während oben an der Wandung Stücke von der ungefähren Zusammensetzung Li_3Hg hafteten; diese Scheidung ist vermutlich eine Folge der Heftigkeit der Reaktion. Es wurde nun wiederholt versucht, die gewonnenen Teile von neuem zusammenzuschmelzen, und dadurch wurden gut homogene Stücke erhalten. Das gefundene spezifische Volumen aber ergab sich in vier Fällen bei weitem zu gross; bei graphischer Einzeichnung der gefundenen Resultate lagen die vier Punkte auf gerader Linie, welche durch den Punkt $LiHg_5$ ging und nahe bei Li_3Hg vorbeiging. Es waren also die untersuchten Amalgame nicht von der gewünschten Konstitution, in der sie $LiHg_3$ enthalten sollten, sondern sie bestanden aus den zuerst gebildeten Bestandteilen $LiHg_5$ und Li_3Hg; das zweite Zusammenschmelzen hatte nicht genügt, um die Atome in gewünschter Weise umzulagern. In anderen Fällen, in denen stärker erhitzt und ein gesetzmässiges Volumen gefunden wurde, hatten die Amalgame so viel Quecksilber durch Abdampfen verloren, dass dabei die Untersuchung von $LiHg_3$ ebenfalls verfehlt war. Dieses führte aber darauf, $LiHg_3$ aus $LiHg_5$ durch Abdampfen von Quecksilber herzustellen. Die so gewonnenen Präparate ordneten sich mit ihrem spezifischen Volumen dem gesetzmässigen Verhalten der übrigen Amalgame ein.

Ebenfalls zu gross wurde bei den ersten Bestimmungen das Volumen der Amalgame von der ungefähren Zusammensetzung $LiHg$ gefunden, bis bemerkt wurde, dass diese Stücke stets einen oder mehrere Hohlräume einschliessen. Beim Zerbrechen derselben wurden später diese immer wieder gefunden und dadurch freigelegt und für die Wägung in Petroleum unschädlich gemacht.

5. Die Verbindungswärmen der Alkaliamalgame nach Berthelot.

Vergleichen wir nun die Resultate Berthelots mit den oben gewonnenen. Schon hier war es nicht leicht, und es bedurfte wiederholter, möglichst genauer Bestimmungen, um zu entscheiden, ob das krystallisierte Amalgam $NaHg_6$ [1]) oder $NaHg_5$ sei. Die Beobachtung der Verbindungswärmen kann wegen ihrer noch geringeren Genauigkeit hierüber keinen Aufschluss geben. Sie zeigt nur, dass eine Verbindung von ungefähr dieser Zusammensetzung existiert. Wenn also Berthelot die Verbindung $NaHg_6$ angiebt, so geschieht dieses im Anschluss an die Analyse von Kraut und Popp.

Als nächste Verbindung ist von Berthelot $NaHg_4$ bestimmt, allerdings auf Grund einer Differenz, deren Grösse nach seiner eigenen Angabe innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Meine Beobachtungen machen eine solche Verbindung nicht kenntlich; vielleicht ist jene Bestimmung durch die Nachbarschaft der Verbindung $NaHg_5$ beeinflusst.

Dann folgt bei Berthelot Na_4Hg_7, aber schon von ihm wurde statt dieser $NaHg_2$ vermutet. Meine Beobachtungen bestätigen zwar die Existenz einer ähnlich zusammengesetzten Verbindung, können aber diese Frage auch nicht entscheiden, doch lassen Berthelots Beobachtungen selbst, wie weiter unten gezeigt wird, eher auf $NaHg_2$, als auf Na_4Hg_7 schliessen.

Bezüglich der Bestimmung von KHg_{12}, statt dessen wir jetzt wohl KHg_{11} anzunehmen haben, gilt genau das oben bei $NaHg_6$, bez. $NaHg_5$ Gesagte.

Als nächste Verbindung ist von Berthelot KHg_4 bestimmt; aus meinen Beobachtungen und, wie wir weiter unten sehen werden, auch aus den von Berthelot ist auf KHg_3 zu schliessen. Ausserdem bezeichnet Berthelot die Existenz der Verbindungen KHg_8 und KHg_6 als wahrscheinlich, ohne dass er irgendwelche Indizien dafür angiebt. Die Bestimmung der spezifischen Volumina giebt solche ebenfalls nicht; die auf S. 136 geschilderte Krystallbildung lässt mich KHg_5 vermuten.

Die rechnerische Diskussion der Beobachtungen von Berthelot lässt die Zusammensetzung der Verbindungen im allgemeinen nicht mit der Sicherheit erkennen, wie dieses nach dem obigen Verfahren möglich ist. Seine Rechnungen lassen nur schliessen, dass gewisse untersuchte Kompositionen eine den gesuchten Verbindungen nahe Zusammensetzung haben.

---

[1]) Bei Berthelot ist $Hg = 100{\cdot}18$, und daher sind alle Faktoren von *Hg* bei ihm doppelt so gross.



Es ist daher lohnend, die Beobachtungen Berthelots nach obiger Methode in theoretischen Zusammenhang zu bringen, und zwar soll dieses nur geschehen für die Beobachtungen, welche Berthelot wohl als die besten als Serie II gesondert angegeben hat.

Die folgende Tabelle enthält diese Beobachtungen; es bedeutet darin:

n das Vielfache von Hg in der Reihe der Kompositionen $nHg + Na$, bez. $nHg + K$ (hier umgerechnet für $Hg = 200{\cdot}36$, statt $100{\cdot}18$),

Q die bei der Vereinigung von nHg und Na, bez. K entwickelte Verbindungswärme in Cal.,

p den Prozentgehalt der Komposition an Na, bez. K,

$q = \frac{1000\,Q}{nHg + Na}$, bez. $= \frac{1000\,Q}{nHg + K}$, also in cal.

Auch q lässt sich für gewisse Intervalle von p als lineare Funktion dieser Grösse darstellen (Spalte 5) mit einer Annäherung, die sich aus Spalte 6 und 7 ergiebt; es bedeutet q' die aus Spalte 5 berechneten Werte q.

n	Q	p	q	$q' = a + bp$	q'	$q - q'$
			Verbindungswärmen der Natriumamalgame.			
6·00	21·6	1·882	17·6			
$4{\cdot}12_5$	22·3	2·714	26·3	$q = 14{\cdot}4$	26·3	0
$2{\cdot}83_5$	18·7	3·900	31·6	$+ 4{\cdot}4p$	31·6	0
2·20	16·8	4·97	36·2		36·3	— 0·1
1·77	15·3	6·11	40·5		40·3	+ 0·2
1·53	12·5	6·99	37·9	$q = 24{\cdot}8_3$	42·5	— 4·6
1·30	12·7	8·13	44·8	$+ 2{\cdot}5_3 p$	45·4	— 0·6
$1{\cdot}12_5$	12·1	9·50	48·7		48·3	+ 0·4
			Verbindungswärmen der Kaliumamalgame.			
12·00	34·2	1·602	1·40			
8·05	32·3	2·37	19·5	$q = 2{\cdot}85$	19·3	+ 0·2
6·20	30·6	3·05	23·9	$+ 6{\cdot}96p$	24·1	— 0·2
4·35	29·8	4·30	32·7		32·7	0
2·85	26·2	6·42	43·0	$q = 38{\cdot}3_3$	43·1	— 0·1
2·40	23·0	7·53	44·3	$+ 0{\cdot}75p$	44·0	+ 0·3
1·72	17·6	10·20	45·8		46·0	— 0·2

Die letzten drei Amalgame sind hier in eine Reihe zusammengefasst, obwohl zwischen den beiden letzten KHg_2 liegt, weil wegen der Grösse der Beobachtungsfehler diese Verbindung hier nicht mehr zu erkennen ist. Da auch nach den Volumbestimmungen sich dieselbe nur

durch eine geringe spezifische Kontraktion kenntlich macht, so dürfte die letzte Formel für q bis für $p = 16{\cdot}33$ (KHg) angenäherte Gültigkeit haben.

Mit Ausnahme der Beobachtung 6 bei den Natriumamalgamen, welche durch ihre Ungesetzmässigkeit sich als ausnahmsweise fehlerhaft verdächtig macht, ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte bei der Schwierigkeit der Beobachtungen in hohem Masse überraschend.

Bei den Natriumamalgamen erhalten wir die gemeinschaftliche Lösung beider linearen Gleichungen für $p = 5{\cdot}47$, während für $NaHg_2$ $p = 5{\cdot}44$ und für Na_4Hg_7 $p = 6{\cdot}17$ ist. Also in diesem Zusammenhange betrachtet, lassen die Beobachtungen Berthelots eher auf die Verbindung $NaHg_2$ als auf Na_4Hg_7 schliessen.

Bei den Kaliumamalgamen erhalten wir die gemeinschaftliche Lösung beider Gleichungen für $p = 5{\cdot}71$, während für KHg_3 $p = 6{\cdot}108$ und für KHg_4 $p = 4{\cdot}652$ ist. Also auch hier lassen die Beobachtungen Berthelots eher auf KHg_3 als auf KHg_4 schliessen.

Aus diesen Gleichungen sind nun auch die Verbindungswärmen für $NaHg_5$, $NaHg_2$, KHg_{11}, KHg_5, KHg_3 neu zu berechnen, wir erhalten sogar die Verbindungswärmen für KHg_2, KHg und $NaHg$, welche von Berthelot noch nicht als Verbindungen festgestellt werden konnten, für die letzten beiden allerdings durch Extrapolation, die durch das sonstige Verhalten der Amalgame gerechtfertigt wird. Wir erhalten:

	Q bei flüssigem Hg	Q bei festem Hg
für $NaHg_5$	24·8	22·0
$NaHg_2$	16·2	15·1
$NaHg$	11·4	10·8
KHg_{11}	33·6	27·4
KHg_5	30·2	27·4
KHg_3	29·1	27·4
KHg_2	19·8	18·7
KHg	12·1	11·5

Wie Berthelot gebe ich hier die Bildungswärme der Amalgame bei flüssigem und festem Quecksilber an, wobei die Atomschmelzwärme für die in Betracht kommende Anzahl Atome Hg von dem ersten Werte abzuziehen ist, um den zweiten zu erhalten.

6. Verschiedenes.

Ich benutze die Gelegenheit, verschiedene Beobachtungen, die ich zum Teil zufällig an den untersuchten Amalgamen gemacht habe, hier

mitzuteilen, obgleich sie nicht in den Rahmen der obigen Untersuchung gehören.

Die durch vorstehende Untersuchungen bestimmten Verbindungen machen sich, wie dieses für $NaHg_5$ und KHg_{11} schon bekannt ist, teilweise durch charakteristische Krystallbildungen kenntlich; diese können freilich nicht mit derselben Sicherheit wie die obigen Volumbestimmungen die Zusammensetzung der Verbindungen verraten.

Für $NaHg_2$ und $NaHg$ habe ich keine Krystallbildung beobachten können. Bei Na_3Hg aber zeigte die Masse ein deutlich blätteriges Gefüge, deren einzelne Schichten ca. 0·2 mm Dicke hatten und sich gegenseitig durchkreuzten.

KHg_3 zeigte zwar krystallinisches Gefüge, jedoch wenig deutlich: kurze Nadeln mit rhombischem Querschnitt. KHg_2 und KHg sind fest, hart und homogen mit ganz undeutlichen Spuren von Krystallisation. Da die Verbindungen nie ganz rein dargestellt waren, so kann jede Spur von Krystallisation durch die Beimengungen der nächsten Verbindungen bewirkt sein.

Eine sehr charakteristische Krystallisation zeigte sich bei ca. 3 bis 3·6 %igem Kaliumamalgam. Dasselbe, zuerst flüssig, wurde kurz vor dem Erstarren zufällig dabei gestört, und es traten aus der flüssigen Masse deutlich sechsseitige Plättchen heraus von ca. 0·2 mm Dicke und 2 mm Durchmesser. Liess man ein derartiges Amalgam ruhig erstarren, so waren kaum Spuren dieser Krystalle bemerkbar, und störte man die Erstarrung zu früh, so war auch keine Krystallbildung zu bemerken. Da sich in der Nähe dieses Prozentgehaltes bei den spezifischen Volumbestimmungen keine Verbindung bemerkbar macht, so können wir nur vermuten, dass wir in diesen sechsseitigen Gebilden das Analogon zu $NaHg_5$, also KHg_5, vor uns haben. Da in dem flüssigen Amalgam KHg_3 gelöst ist, so ist dasselbe als eine krystallquecksilberhaltige Verbindung $KHg_3 + 2Hg$ aufzufassen, wodurch auch der Mangel einer deutlichen spezifischen Volumkontraktion gegenüber KHg_{11} erklärlich wird.

Bei $LiHg_5$ beobachten wir ganz analoge sechsseitige Nadeln wie bei $NaHg_5$, jedoch von geringerem Durchmesser von ca. 0·5 mm. Durch Abpressen dieser Krystalle zwischen Leder gelang es wiederholt leicht, Zusammensetzungen zu erhalten, welche einen geringeren Gehalt an Quecksilber besassen, als dass auf $LiHg_6$ geschlossen werden könnte, so dass auch dadurch die Verbindung $LiHg_5$ sichergestellt ist.

Ausser diesem zeigt nur noch das sehr feste Li_3Hg einen krystallinischen Bruch, der an das blätterige Gefüge von Na_3Hg erinnern kann.

Eine systematische Beobachtung der Schmelzpunkte wurde nicht

vorgenommen. Für die Natrium- und Kaliumamalgame ist eine solche schon von Merz und Weith[1]) ausgeführt worden. Die mitgeteilten Resultate scheinen im allgemeinen mit meinen Erfahrungen im Einklang zu stehen. Jedoch bei den an Natrium reicheren Amalgamen habe ich viel niedrigere Schmelzpunkte feststellen können, als sie von den genannten Autoren beobachtet sind. Die Abweichungen finden wahrscheinlich ihre Erklärung durch ein Versagen der von ihnen angewandten Methode bei diesen Amalgamen: das Abtropfen flüssig werdender Teile kleiner aufgehängter Stücke im heissen Paraffinbade. Bei dem geringen spezifischen Gewichte der an Natrium reicheren Amalgame kann das Abtropfen leicht durch Oberflächenspannungen verzögert werden.

Ich fand wiederholt für Natriumamalgame mit 26—27 % Natrium unter Petroleum im Reagensglase bei Erwärmung im Wasserbade den Schmelzpunkt zu 58—60°, während er von Merz und Weith zu 160—180° angegeben ist. Bei 37·9 % Natrium soll er noch 152—159° betragen, während ich ein Amalgam mit ca. 40 % Natrium im Sommer bei 21° Zimmertemperatur noch flüssig hatte, während dasselbe im Winter bei 16·7° fest war.

Das 40 %ige Natriumamalgam ist nach den obigen Untersuchungen ein Gemisch von Na_3Hg und Na, welche einzeln bei 21° fest sind. Wir können dasselbe als eine Lösung von Na_3Hg in Na betrachten, welche bei der Abkühlung Na_3Hg im festen Zustande ausschied. Ihr Schmelzpunkt ist durch die Auflösung von Na_3Hg gegen den Schmelzpunkt des Natriums erniedrigt worden.

Da das spezifische Volumen der flüssigen Amalgame möglichst genau für bestimmte Temperaturen beobachtet wurde, so wurde auch die Ausdehnung derselben im Pyknometer im Temperaturintervalle von ca. 10 bis 20° verfolgt; es ergaben sich für die drei flüssigen Amalgame folgende kubische Ausdehnungskoëffizienten als Funktionen des Prozentgehaltes an Alkalimetall:

$$\alpha = 0{\cdot}000181 + 0{\cdot}000127\,p \text{ für Natrium,}$$
$$\alpha = 0{\cdot}000181 + 0{\cdot}000017\,p \text{ für Lithium,}$$
$$\alpha = 0{\cdot}000181 + 0{\cdot}000065\,p \text{ für Kalium.}$$

Sehr bemerkenswert ist für die flüssigen Amalgame ihre gute Adhäsion an Eisen, eine Eigenschaft, die dem reinen Quecksilber durchaus fehlt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1445 (1881).

Zusammenfassung.

Das Ergebnis der vorstehenden Arbeit ist die Feststellung folgender Verbindungen unter den Alkaliamalgamen:

	Frühere Beobachter:
$NaHg_5$	Kerp; Kraut und Popp: $NaHg_6$,
$NaHg_2$	Berthelot,
$NaHg$	
Na_3Hg	de Souza.
KHg_{11}	Kraut und Popp: KHg_{12},
KHg_5	
KHg_3	Berthelot: KHg_4,
KHg_2	
KHg	
$LiHg_5$	
$LiHg_3$	
$LiHg$	
Li_3Hg	

Es lässt sich erwarten, dass die angewandte Methode auch die Feststellung der Verbindungen des Quecksilbers mit Baryum, Calcium und Strontium ermöglichen wird. Eine darauf ausgehende Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium gegenwärtig in Angriff genommen.

Königsberg i. Pr.,
Mathematisch-physikalisches Laboratorium,
März 1899.

Die Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Druck.

Von

C. Dieterici.

In einer soeben erschienenen Notiz [1]) stellt Herr Arthur A. Noyes die Frage nach der Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Druck zur öffentlichen Erörterung. Ich selbst habe, ohne es zu wollen, zu dieser Notiz Veranlassung gegeben, denn ich hatte Herrn Noyes brieflich gebeten, die Worte, welche er in seiner früheren Arbeit [2]) Herrn Arrhenius und mir widmete, als thatsächlich unzutreffend berichtigen zu wollen. Herr Noyes sieht darin Zweifel gegen die von ihm entwickelte Beziehung zwischen den genannten beiden Grössen, und da Herr Noyes diese Frage nun zur öffentlichen Diskussion aufwirft, so sehe ich mich veranlasst, auf seine Betrachtungen einzugehen. Meine Aufgabe ist dabei eine dreifache; denn ich muss erstens dasjenige verteidigen, was Herr Noyes in den älteren theoretischen Betrachtungen von van't Hoff, Arrhenius, Gouy und Chaperon und endlich auch in den meinigen als falsch ansieht, dann muss ich zweitens nachweisen, dass die von ihm gegebene Beziehung zwischen den genannten Grössen falsch abgeleitet ist, und dass sein ganzer Gedankengang nach dem gegenwärtigen Stande unserer experimentellen Kenntnisse nicht realisierbar ist; endlich will ich drittens theoretische Auffassungen entwickeln, zu welchen die richtige Behandlung des Gedankens des Herrn Noyes Veranlassung giebt.

1. Es kommt vor allem darauf an, sich über den Begriff der osmotischen Arbeit zu verständigen. Diese ist nach van't Hoff das Produkt aus dem osmotischen Druck in die Volumänderung, welche eintritt, wenn man aus einer Lösung eine willkürlich als Einheit gewählte Menge des Lösungsmittels herauspresst. Herr Noyes setzt hinzu „bei konstant bleibender Konzentration“ und glaubt, dass es zur „richtigen Behandlung der bei idealen Kreisprozessen häufig angenommenen, unendlich kleinen

---

[1]) Diese Zeitschr. 28, 220—224 (1899). [2]) Diese Zeitschr. 23, 56—78 (1897).



Konzentrationsänderungen“ besser ist, „die Entziehung so ausgeführt zu denken, dass gar keine Konzentrationsänderung auftritt, indem auf die eine Weise das Lösungsmittel entfernt, auf die andere Weise gleichzeitig zurückgeführt werde“.

Diese Zusätze sind gänzlich unnötig; denn die osmotische Arbeit ist stets gemessen durch das Produkt aus Druck in Volumänderung, gleichgültig, ob Konzentrationsänderungen auftreten oder nicht; es ist also stets die osmotische Arbeit

$$\pi = \int P . d v,$$

worin P als Funktion der Konzentration zu betrachten ist. Man kann einer Lösungsmenge nie eine beliebige Menge des Lösungsmittels entziehen, ohne dass gleichzeitig eine Konzentrationsänderung auftritt, auch dann nicht, wenn man die Vorstellung des Herrn Noyes festhält, dass unten durch die halbdurchlässige Membran aus der osmotischen Flüssigkeitssäule das Lösungsmittel herausgepresst und oben gleichzeitig durch Kondensation aus dem Dampf wieder zurückgeführt werden soll; denn es findet dann die Verdünnung, bezw. die Konzentrierung an örtlich verschiedenen Stellen statt. Indessen ist es jederzeit möglich und zulässig, sich die Menge der Lösung so gross vorzustellen, dass die auftretende Konzentrationsänderung kleiner gemacht werden kann, als jede beliebige noch so kleine Grösse, dass also die Konzentration bis auf ein Differential als konstant angesehen werden kann und daher die von der Konzentration abhängige Grösse P, der osmotische Druck bei der Integration über ein unendlich kleines Gebiet der unabhängigen Variablen v als konstant zu betrachten ist. Es ist ja bekannt, dass eine absolute Konstanz bei keinem Naturvorgang auftritt, dass wir nie einen absolut isothermen Prozess kennen, denn stets muss die Temperatur der arbeitenden Substanz um ein Differential von der der Umgebung verschieden sein, dass ebenso wenig ein Gas bei absolut konstantem Druck Arbeit leistet, denn stets muss der arbeitende Druck um ein Differential von dem entgegenstehenden verschieden sein, und ebenso wenig ist der osmotische Druck absolut konstant. Indessen können wir uns stets den Vorgang so geleitet denken, dass die Inkonstanz kleiner gemacht werden kann als jede beliebige noch so kleine Grösse, und dass wir daher die Temperatur, bezw. den Druck als physikalisch konstant ansehen können. Wer über diese Grundbegriffe der Infinitesimalrechnung und deren Anwendbarkeit auf physikalische Probleme im Unklaren ist, findet ja genug Aufschluss in den mathematischen Lehrbüchern, bezüglich im speziellen in den Werken von Maxwell, Clausius und Mach. Ich fühle mich



nicht berufen, hier eine Abhandlung über das Wesen des Differentials zu schreiben. — Der Druck P kann also in dem Ausdruck für die osmotische Arbeit π als konstant angesehen werden, solange sich die Integration auf ein unendlich kleines Gebiet der unabhängigen Variablen v erstreckt, und $\int dv = \Delta v$ ist dann diejenige Volumänderung, welche auftritt, wenn man der Lösung eine Menge des Lösungsmittels durch die Osmose entzieht, welche unendlich klein ist gegenüber der ganzen Menge der Lösung; Δv ist also nicht die Volumenänderung, welche bei Entziehung der Masseneinheit des Lösungsmittels auftritt, wenn die Konzentration absolut konstant ist, sondern wenn die Konzentration sich nur um eine unendlich kleine Grösse, um ein Differential ändert. Daher ist diese Grösse auch berechenbar aus dem spezifischen Gewicht s der Lösung und dem Differentialquotienten des spezifischen Gewichtes nach dem Prozentgehalt p, und lautet für die Masseneinheit 1 g des Lösungsmittels [1]):

$$\Delta v = \frac{1}{s}\left\{1 + \frac{p}{s}\cdot\frac{ds}{dp}\right\}.$$

Will man in diesem Ausdruck noch die Kompressibilität der Lösungen berücksichtigen, so hat man in ihm statt der spezifischen Gewichte, welche bei Atmosphärendruck gelten, diejenigen einzusetzen, welche bei den höheren osmotischen Drucken gelten, und welche aus den ersteren mit Hilfe der Kompressibilität der Lösungen berechenbar sind. Bisher ist es noch nicht nötig gewesen, diesen Umstand zu berücksichtigen, und es wird auch die Heranziehung der Kompressibilität nur dann erst nötig werden, wenn man zugleich auch die Kompressionsarbeit der Masseneinheit der Lösung vom Druck der Dampfspannung zum osmotischen Druck [1]) heranzieht, welche bisher in dem van't Hoffschen Kreisprozess vernachlässigt wird und im allgemeinen auch vernachlässigt werden kann.

Bei der Herleitung des Ausdruckes für Δv habe ich [2]) ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, dass die so berechnete Volumänderung nicht darstellt das Volumen der Gewichtseinheit des Lösungsmittels in der Lösung, sondern dass sie die Volumenänderungen des herausgepressten Lösungsmittels und der restierenden Lösung umfasst. „Leider — schreibt Herr Noyes — erkannte er (Dieterici) nicht, dass die erste Grösse, die Volumenänderung des herausgepressten Lösungsmittels beim Kreisprozess allein in Betracht kommt.“ „Leider“ — muss ich demgegenüber

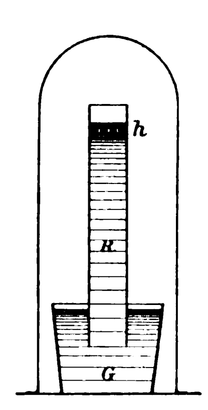
[1]) Wied. Ann. **50**, 68 (1893).
[2]) Wied. Ann. **45**, 219 (1892).

konstatieren — erkennt Herr Noyes nicht, dass gerade darin die Stärke aller thermodynamischen Schlüsse beruht, dass die thatsächlich erfolgenden äusseren Arbeitsgrössen bei einem Kreisprozess miteinander in Beziehung gesetzt werden, und dass gerade darin die Fruchtbarkeit der mechanischen Wärmetheorie liegt, dass sie aus den thatsächlich erfolgenden äusseren Arbeiten die gleichzeitig stattfindenden inneren Arbeiten zu berechnen gestattet.

Die Widersprüche, welche Herr Noyes also in den früheren Arbeiten über osmotische Arbeit und Druck findet, sind darauf zurückzuführen, dass er die Anwendbarkeit der Prinzipien der Infinitesimalrechnung auf physikalische Vorgänge bestreitet, und dass er gerade das Fundament der mechanischen Wärmetheorie verkennt.

2. Herr Noyes findet nun eine wesentliche Differenz zwischen der Berechnung nach meinen Formeln und nach seinen theoretischen Entwickelungen. Ich bin glücklich, dass eine solche Differenz besteht, denn es ist leicht nachzuweisen, dass seine theoretischen Betrachtungen gänzlich unrichtig abgeleitet sind und auf physikalisch nicht realisierbaren Vorstellungen beruhen.

„Betrachten wir[1]) die in der beistehenden Figur geschilderte Einrichtung und die dabei herrschenden Gleichgewichte. Das Gefäss G enthalte ein reines Lösungsmittel, gleichfalls sei das senkrechte Rohr R bis zu der Höhe h mit demselben gefüllt. An der Stelle h befinde sich nun eine feste, halbdurchlässige Wand und darauf eine unendlich dünne Schicht irgend einer Lösung in dem vorher erwähnten Lösungsmittel. Wenn Gleichgewicht erreicht wird (was durch eine Konzentrationsänderung der Lösung durch das Ein- und Austreten des Lösungsmittels durch die Wand zustandekommt) muss offenbar der osmotische Druck P der Lösung dem hydrostatischen Druck gleich und entgegengesetzt sein." Herr Noyes berechnet nun diesen hydrostatischen Druck in folgender Weise: s_0 ist die Dichte des reinen Lösungsmittels unter dem Dampfdruck im weiteren Teile des Gefässes G und ebenso unmittelbar unter der in der Höhe h befindlichen halbdurchlässigen Membran. Die Dichte nimmt dann im Steigrohr R mit zunehmender Tiefe unter der halbdurchlässigen Membran entsprechend ihrer Kompressibilität k zu;



[1]) A. A. Noyes, Diese Zeitschr. 23, 57.

die mittlere Dichte, welche in den Formeln des Herrn Noyes auftritt, ist: $s_0\left(1+\frac{kP}{2}\right)$ die Dichte am unteren Ende des Steigrohres R also $s_0\ (1+kP)$. Demnach ist nach der Rechnung des Herrn Noyes in dem weiteren Gefässe G nebeneinander einmal das Lösungsmittel von der Dichte s_0 in dem weiteren Teile vorhanden und zweitens dieselbe Flüssigkeit, aber von der Dichte $s_0\ (1+kP)$ in dem Teile des Gefässes G, welchen das unten offene Ende des Steigrohres R umfasst. Man weiss, dass es nicht möglich ist, zwei Flüssigkeiten gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Dichte, unvermischt nebeneinander zu erhalten, erkennt aber auch ebenfalls sogleich, indem man sich der barometrischen Höhenformel erinnert, worin der begangene Fehler beruht: im gleichen Niveau im Gefässe G muss die gleiche Dichte s_0 herrschen, dieselbe müsste dann mit der Höhe abnehmen. Die mittlere Dichte müsste $s_0\left(1-\frac{P}{2}\cdot k\right)$ und diejenige unmittelbar unter der halbdurchlässigen Wand $s_0\ (1-Pk)$ sein, wenn man voraussetzen darf, dass die Flüssigkeiten dieselbe Gesetzmässigkeit bei einer Dilatation befolgen, wie bei der Kompression. Es fehlt uns gänzlich an Versuchsdaten über die Zulässigkeit dieser Annahme.

Zunächst ist hiermit also ein Fehler in der mathematischen Behandlung des Gedankenganges des Herrn Noyes dargethan, und wir müssen nun zweitens die Frage aufwerfen: ist derselbe überhaupt experimentell realisierbar? Ich glaube, auch diese Frage ist nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntniss von den Eigenschaften der tropfbar flüssigen Körper zu verneinen. Herr Noyes denkt sich das Steigrohr R mit Flüssigkeit gefüllt, bis zu Höhen, welche den osmotischen Drucken von 100, ja 1000 Atmosphären entsprechen, unter der Luftpumpenglocke aufgerichtet. Nun wissen wir, dass, wenn wir auch nur ein kurzes, mit Flüssigkeit gefülltes Barometerrohr in einem weiteren Gefässe umstülpen und dann den äusseren Druck durch die Luftpumpe entfernen, der Flüssigkeitsstand im Rohre sinkt in dem Masse, als die Verdünnung steigt und im allgemeinen keine höhere Flüssigkeitssäule getragen werden kann, als dem äusseren Drucke entspricht. Im Vakuum zeigt das Barometer den Druck Null; ein Heber, welcher zwei Flüssigkeitsspiegel verschiedenen Niveaus verbindet, hört auf, im Vakuum zu fliessen, und zerreisst aus dem Grunde, weil der Dampfdruck die Flüssigkeit im Heberrohre auseinander reisst.

Mit diesen einfachen Thatsachen ist zunächst die von Herrn Noyes erdachte Anordnung im Widerspruch. Indessen könnte man auf die

Erfahrungen der Barometermacher und die Versuche von Donny, Berthelot [1]), J. Moser [2]) und v. Helmholtz [3]) hinweisen, welche darthun, dass man unter Benutzung der Kohäsion der Flüssigkeiten und ihrer Adhäsion an den Glaswandungen im stande ist, möglichst luftfrei gemachte Flüssigkeiten unter negative hydrostatische Drucke zu bringen, und wenn Erschütterungen oder sonstige äussere Störungen vermieden werden, auch zu erhalten. Die negativen Drucke, welche wir aber so den Flüssigkeiten zumuten können, sind geringe, Quecksilber verträgt nach J. Moser einen negativen Druck von etwa 60 bis 100 mm *Hg*, Alkohol einen solchen von etwa 150 mm *Hg*, angesäuertes Wasser bei Helmholtz etwa 1 m *Hg*; bei Berthelot sind die berechneten negativen Drucke allerdings grösser; indessen ist es zweifelhaft, ob die Berechnung überhaupt zulässig ist, und zweitens ist zu beachten, dass der Berthelotsche Versuch nur in Kapillarröhren gelingt, und damit ist darauf aufmerksam gemacht, dass man es hier vornehmlich mit einer Kapillarerscheinung zu thun hat, bedingt durch die Adhäsion der Flüssigkeit an den Glaswandungen in Kapillaren. Wenn man nun auch diese Versuche, die Kohäsion der Flüssigkeiten zu zeigen, heranziehen wollte, um den Gedankengang des Herrn Noyes zu retten, so muss man doch zugeben, dass in weiteren Rohren, in denen man vom Einfluss von Kapillarerscheinungen frei ist, die gegenwärtig erreichbaren negativen Drucke verschwindend klein sind gegenüber den grossen osmotischen Drucken. Die Vorstellung, dass durch den in der halbdurchlässigen Membran stattfindenden osmotischen Zug eine Flüssigkeitssäule bis zu vielen hundert, ja tausend Metern Höhe emporgezogen wird und kohärent erhalten bleibt, wie ein fester Körper, ist daher unzulässig, weil sie gegen die fundamentale Eigenschaft der tropfbar flüssigen Körper, gegen die leichte Verschiebbarkeit der Teilchen und damit gegen die Grundgesetze der Hydrostatik verstösst.

Herr Noyes hebt hervor, dass ähnliche osmotische Anordnungen schon von den älteren Forschern, Duhem, Gouy, Chaperon und anderen ersonnen seien, nur mit dem wesentlichen Unterschiede, dass bei jenen die halbdurchlässige Membran unten am Fusse des Steigrohres angebracht gedacht wird, während sie bei ihm an den Gipfel der Säule verlegt ist. Ich glaube, die älteren Forscher hatten Recht, die Berechnung an einer Vorstellung zu entwickeln, welche wenigstens prinzipiell mit unserer experimentellen Kenntnis vereinbar ist, und so-

---

[1]) Ann. chim. phys. **30** (1850). [2]) Pogg. Ann. **160**, 138 (1877).
[3]) Gesammelte Abhandlungen III, 264.

lange man den in neuerer Zeit von Herrn Nernst[1]) mit Recht betonten Standpunkt billigt, dass bei theoretischen Überlegungen nur solche Anordnungen zulässig sind, welche „wenigstens prinzipiell experimentell realisierbar" sind, muss man den ganzen Gedankengang des Herrn Noyes ablehnen, weil er diese Bedingung nicht erfüllt.

Herr Noyes selbst ist auf die Frage nach der Realisierbarkeit seiner Anordnung gar nicht aufmerksam geworden.

3. Es bleibt mir nun noch übrig, im Anschluss an die vorstehenden Darlegungen theoretische Betrachtungen zu entwickeln, welche es nicht unmöglich erscheinen lassen, dass Zustände, wie sie die richtige Durchführung des Noyesschen Gedankens verlangen, möglicherweise gefunden werden können. Wenn ich mich dabei kinetischer Vorstellungen bediene, so geschieht es lediglich aus Rücksicht auf die Anschaulichkeit und nicht aus der Überzeugung, dass diese Deutung die einzig zulässige ist.

Denkt man sich durch eine halbdurchlässige Membran ein reines Lösungsmittel und eine Lösung getrennt und bezeichnet der Kürze halber die Molekeln des Lösungsmittels als die „befähigten"[2]), weil sie befähigt sind, die halbdurchlässige Membran zu passieren, so treffen in der Zeiteinheit von seiten des reinen Lösungsmittels mehr befähigte Molekeln auf die Wand, als von seiten der Lösung, einfach weil — von veränderten Kohäsionsverhältnissen abgesehen — in der Raumeinheit des reinen Lösungsmittels mehr befähigte Molekeln enthalten sind, als in der Raumeinheit der Lösung. Nur diejenigen Lösungen könnten hiervon eine Ausnahme bilden, in denen der gelöste Körper ein scheinbar negatives Volumen hat; bei diesen finden aber wahrscheinlich Hydratbildungen oder Associationen statt, und wenn man diese Erklärung für die Anomalie dieser Lösungen zulässt, so würde auch bei diesen die Zahl der befähigten Molekeln in der Raumeinheit kleiner sein, als im reinen Lösungsmittel. Da von seiten des Lösungsmittels mehr befähigte Molekeln die Wand passieren, als in umgekehrter Richtung, tritt die Verdünnung und Volumenvermehrung der Lösung ein. Nun sind zwei Gleichgewichtszustände theoretisch denkbar: entweder man bringt durch einen äusseren positiven Druck eine solche Verdichtung der Lösung hervor, dass — abgesehen wieder von veränderten Kohäsionsbedingungen — die Zahl der befähigten Molekeln in der Raumeinheit ebenso gross ist, wie die Zahl der Molekeln im reinen Lösungsmittel.

[1]) Theoretische Chemie (2. Aufl.) Seite 24.

[2]) nach W. Voigt, Göttinger Nachrichten 1897.



Dies würde in kinetischer Deutung der van't Hoffsche Gleichgewichtszustand sein. Oder: man bringt durch einen negativen Druck eine solche Dilatation des Lösungsmittels hervor, dass die Zahl der Molekeln in der Raumeinheit kleiner und endlich gleich wird der Zahl der befähigten Molekeln in der Raumeinheit der Lösung. Diesen zweiten Gleichgewichtszustand würde die richtige Behandlung der Anordnung des Herrn Noyes erfordern. Er ist thatsächlich nicht realisierbar und daher gegenwärtig nicht zu Berechnungen nutzbar zu machen. Indessen ist zu bemerken, dass die van der Waalssche Isotherme Zustände, wie die geforderten, voraussehen lässt; denn an denjenigen Zweig dieser Isotherme, welcher den flüssigen Zustand darstellt, schliesst sich ein Kurvenstück, welches die Substanz unter stark vermindertem Druck und nur verhältnismässig wenig vermehrtem Volumen darstellt, also in einem Zustande, der dem flüssigen nahe steht. Eine Berechnung zeigt auch, dass die nach der Isotherme berechneten negativen Drucke enorme Werte annehmen können, so grosse, wie sie zur Realisierung des zweiten Gleichgewichtszustandes nötig wären. Aber leider wissen wir nicht, ob wir den durch die Zustandsgleichung berechneten Zwischenzuständen reale Existenz beimessen können, oder ob uns die Berechnung solche Zustände nur deshalb vorspiegelt, weil sie eine rein mathematische Extrapolation ist. Die Überschreitungen des reinen Dampfzustandes bei der Kondensationsverzögerung und ebenso die Überschreitungen des flüssigen Zustandes beim Siedeverzug, und ein solches Phänomen ist ja auch das vorher besprochene Haften der Flüssigkeiten trotz negativen Druckes, sind so geringe oder repräsentieren so kurze Stücke auf der Isotherme von van der Waals, dass wir schwerlich aus diesen kleinen Kurvenstücken auf den ganzen Verlauf der Isotherme in dem uns unbekannten Zwischenintervall bindende Schlüsse ziehen können.

Bevor daher die Frage nach der realen Existenz der Zwischenzustände entweder direkt experimentell, oder durch anderweitige Berechnungen entschieden ist, bleibt es unmöglich, den zweiten Gleichgewichtszustand näher zu diskutieren.

Hannover, Königl. techn. Hochschule, April 1899.

Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. I[1]).

Reaktionsgeschwindigkeit und „falsche Gleichgewichte".

Von

Max Bodenstein.

(Mit 1 Figur im Text.)

Das experimentelle Material, auf welches sich die Lehrsätze der chemischen Dynamik stützen, ist zum weitaus grössten Teil dem Gebiete der Reaktionen entnommen worden, die sich im flüssigen Aggregatzustande abspielen. Zumal die chemische Kinetik ist fast ganz ausschliesslich an den Beispielen entwickelt worden, welche die in wässerigen und ähnlichen Lösungen, seltener die in Schmelzflüssen sich abspielenden Vorgänge darbieten.

Dass Umwandlungen fester Körper hier so gut wie gar nicht in Betracht gezogen worden sind, kann nicht überraschen, denn ihre ungeheuere Viskosität lässt im allgemeinen keine mit messbarer Geschwindigkeit vor sich gehenden Veränderungen zustandekommen, während andererseits die Umwandlungen polymorpher Körper oder krystallwasserhaltiger Salze meist mit solcher Schnelligkeit erfolgen, dass diese wieder durch ihre Grösse einer Messung unzugänglich ist.

Anders liegen die Verhältnisse beim gasförmigen Aggregatzustande, und hier sollte man a priori erwarten, dass die Zahl der Reaktionen, die einer kinetischen Untersuchung fähig wären, eine ausserordentlich grosse sei. Denn einmal ist das Temperaturgebiet, in welchem Gasreaktionen sich abspielen können, durch keine derartigen Grenzen umschlossen, wie sie Gefrierpunkt und Siedepunkt des Lösungsmittels den Vorgängen in Flüssigkeiten gegenüber darstellen, so dass sich bei Gasen stets ein Temperaturintervall wird finden lassen, in welchem ihre Umsetzungen mit messbarer Schnelligkeit erfolgen; andererseits erfüllt der gasförmige Aggregatzustand von selbst die Bedingung geringer Konzentration, unter welcher die Gesetze der Kinetik bekanntlich erst ihre

---

[1]) Aus der Heidelberger Habilitationsschrift des Verfassers, Leipzig, Engelmann 1899.



einfache Gestalt gewinnen, während man die nötige Verdünnung bei Lösungen meist nicht ohne Erschwerung der Analyse herstellen kann.

Wenn trotzdem Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit fast ausschliesslich am flüssigen Aggregatzustand ausgeführt worden sind, so liegt der Grund dafür in einem Umstande ganz sekundärer Natur, der indes wirksam genug gewesen ist, fast alle auf das kinetische Studium von Gasreaktionen verwandte Mühe vergeblich zu machen. Er besteht in den Störungen, welche nicht auszuschliessende Nebenreaktionen und ähnliche Ursachen auf den normalen Verlauf von Gasumsetzungen ausüben.

Derartige Unregelmässigkeiten traten fast bei allen bisher untersuchten Gasreaktionen auf. Sie äusserten sich einerseits in den unverhältnismässig starken Änderungen, welche minimale Zusätze und Verunreinigungen der reagierenden Gase in der Schnelligkeit des Umsatzes hervorrufen — so bei Bunsen und Roscoes[1]) für die Photochemie so grundlegend gewordene Arbeit über die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht, bei der von zahlreichen Forschern untersuchten Oxydation von Phosphor im Sauerstoff[2]), beim Zusammentritt von Ammoniak und Kohlensäure zu Ammoniumkarbaminat[3]), bei der Vereinigung einer grossen Anzahl von höchst reaktionsfähigen Gasen, die bei völliger Abwesenheit von Wasserdampf gar nicht oder jedenfalls nur unendlich verzögert stattfinden soll[4]), — und auf der anderen Seite in den Wirkungen, welche die Grösse, Form und Beschaffenheit der gar nicht auszuschliessenden Gefässwände auf viele Vorgänge ausüben — so die Abscheidungen, die sich bei der Polymerisation von Cyansäure und Oxymethylen, beim Zerfall von Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff[5]) auf der Oberfläche der Gefässe niederschlagen, und ebenso die Gefässwände selbst, welche bei der langsamen Verbrennung des Wasserstoffs[6]) jedes kinetische Studium illusorisch machen.

Diese Fülle von Komplikationen erschwert natürlich im höchsten

---

[1]) Pogg. Ann. **100**, 495; Ostwalds Klassiker **34**, 76.

[2]) Centnerszwer, Diese Zeitschr. **26**, 1 1898 und frühere.

[3]) van't Hoff, Etudes de dyn. chim. 1884, 44; van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dyn. 1896, 33.

[4]) Dixon, Phil. Trans **11**, 629. 1884. Baker, Chem. Soc. Trans. 1885, 349; 1894, 612; Proc. 1893, 129; Proc. Roy. Soc. **45**, 1; vergl. dagegen Guttmann, Liebigs Ann. **299**, 267. 1898 ($NH_3 + HCl$) und Emich, Monatsh. f. Chem. **13**, 86 ($NO + O$).

[5]) Vergl. Anmerk. [3]).

[6]) Vergl. Anmerk. [3]) und Victor Meyer und Krause, Liebigs Ann. **264**, 85 und Victor Meyer und Askenasy, ebenda **269**, 85.



Grade das Studium allmählich verlaufender Gasreaktionen, und darum kann es nicht Wunder nehmen, wenn die Zahl derjenigen, deren Untersuchung einen gesetzmässigen Verlauf erkennen liess, eine sehr geringe geblieben ist, zumal der Unzahl von Arbeiten gegenüber, die im Gebiete der Lösungen erfolgreich durchgeführt worden sind.

Ausser der schon erwähnten Untersuchung über die Vereinigung von Chlorknallgas im Licht, die Bunsen und Roscoe[1]), allerdings im direkten Gegensatz zu den Anschauungen der heutigen Kinetik mit so bewundernswerter experimenteller Sorgfalt durchgeführt haben, ist es nur selten gelungen, bei Gasen einen gesetzmässigen Reaktionsverlauf zu beobachten, und die einzigen Arbeiten, die hier zu nennen wären, sind zwei aus dem van't Hoffschen Laboratorium stammende Veröffentlichungen: über die Zersetzung von Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff[2]), und über die Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd[3]), und zwei aus Victor Meyers Institut hervorgegangene Mitteilungen des Verfassers, über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze[4]), und über den Zerfall desselben Körpers im Sonnenlicht[5]), während noch eine etwa ebenso grosse Anzahl hier und da in der Litteratur sich findender Abhandlungen einzelne Andeutungen eines gesetzmässigen Reaktionsverlaufs auch bei Gasen erkennen lässt.

Wenn somit die Zahl der Gasreaktionen, deren allmählicher Verlauf erfolgreich vom Standpunkte der chemischen Kinetik aus gemessen wurde, eine ganz verschwindend geringe geblieben ist, und bei der Schwierigkeit, die ihr Studium bietet, auch zu neuen Arbeiten wenig einlädt, so ist doch immerhin ein Grund vorhanden, der eine eingehendere Beschäftigung mit denselben erwünscht macht, auch gegenüber der grossen Fülle von Arbeiten, die im Gebiet des flüssigen Aggregatzustandes veröffentlicht worden sind.

Wie ich schon erwähnte, ist das Temperaturintervall, in welchem eine Lösung existenzfähig ist, ein recht enges; für wässerige Flüssigkeiten etwa 100° und für andere im allgemeinen auch nicht viel mehr. Gase dagegen kann man in den meisten Fällen untersuchen bei Temperaturen, die weit unter 0° liegen, bis zu den höchsten Wärmegraden, welche die vorhandenen Gefässe ertragen können, und die einzigen Beschränkungen, denen man hier unterworfen bleibt, beruhen einmal auf

---

[1]) Pogg. Ann. **96**, 273; **100**, 43 und 481. Ostwalds Klassiker 34.
[2]) Kooij, Diese Zeitschr. **12**, 155. (1893).
[3]) Ewan, ebenda **16**, 321. (1895).
[4]) Diese Zeitschr. **13**, 56. (1894).
[5]) Ebenda **22**, 23. (1897).

der Schwierigkeit, die verschiedenen Temperaturen für hinreichende Zeiten konstant zu erhalten, und zweitens auf der Geschwindigkeit des Umsatzes selbst, die bei gesteigerter Temperatur schliesslich so gross wird, dass an eine Messung nicht mehr zu denken ist. Trotzdem bleibt das Gebiet, über welches eine Gasreaktion verfolgt werden kann, fast immer 200 bis 300° und lässt sich im allgemeinen durch gewisse Hilfsmittel — Änderung der Konzentration der reagierenden Körper und ähnliches — noch nach oben und unten ausdehnen.

Deshalb werden die Gasreaktionen denen, die sich in Lösungen abspielen, trotz aller Schwierigkeiten bei der Untersuchung stets dort überlegen sein, wo es sich darum handelt, den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, und in diesem Sinn halte ich ein weiteres Studium derselben für sehr erwünscht.

Denn über das Gesetz, das jenen Temperatureinfluss beherrscht, wissen wir noch ausserordentlich wenig. Das Einzige, was theoretisch in absolut sicherer Weise abgeleitet werden kann, ist die Beziehung, welche den Temperaturverlauf zweier inverser Reaktionen mit den Änderungen verknüpft, welche das aus beiden resultierende Gleichgewicht bei Temperaturverschiebungen erfährt, eine Beziehung, die sich darauf zurückführen lässt, dass unter allen Umständen das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden inversen Reaktionen gleich der Gleichgewichtskonstanten sein muss.

Die Änderungen der letzteren sind bekanntlich mit der Wärmetönung der Reaktion verbunden durch die van't Hoffsche Gleichung[1])

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2} \tag{1}$$

Nun ist $K = \frac{k}{k_1}$, die Gleichgewichtskonstante, gleich dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten und damit

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{q}{RT^2} \tag{2}$$

und diese Gleichung umfasst alles, was in Bezug auf den Zusammenhang von Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit theoretisch herzuleiten ist.

Doch ist auch diese Beziehung in ihrem ganzen Umfange bisher noch niemals am Versuch geprüft worden. Ich hatte, mit einer Arbeit über Bildung und Zerfall von Jodwasserstoff[2]) beschäftigt, ein allem Anschein

[1]) Z. B. van't Hoff, Vorlesungen über theor. und physik. Chemie I, 229.
[2]) Diese Zeitschr. **22**, 22. (1897).

nach sehr geeignetes Material hierfür in Händen und habe an demselben den Vergleich von Theorie und Experiment in den ziemlich weiten, dem Versuch zugänglichen Grenzen ausgeführt, eine Arbeit, deren Ergebnisse ich im nächsten Kapitel dieser Mitteilungen niedergelegt habe.

Aus der Gleichung (2) ergiebt sich für jede einzelne der beiden inversen Reaktionen:

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{A}{T^2} + B,$$

wo A eine Konstante ist, während B ebenfalls eine solche, aber auch eine Funktion von T darstellen kann.

Da man nun jede nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch vollständig verlaufende Reaktion als eine solche auffassen kann, deren entgegengesetzte nur ausserordentlich langsam — praktisch unendlich langsam — verläuft, so giebt diese Beziehung die Gestalt des Gesetzes an, welches den Temperaturverlauf aller Reaktionsgeschwindigkeiten beherrschen muss, und ist als solche recht häufig, und zwar in einer ihrer vielen Formen stets erfolgreich, am Experiment geprüft worden [1]).

Alle diese verschiedenen Ausdrücke sind so gestaltet, dass die Geschwindigkeit eines Vorganges stets nur in dem Falle gleich Null wird, wenn die Temperatur am absoluten Nullpunkt angelangt ist, mit anderen Worten, dass jede Reaktion, sofern sie überhaupt in irgend welchen Wärmegraden stattfindet, auch bei allen Temperaturen, oberhalb — 273°, wenn auch vielleicht nur äusserst langsam, vor sich geht.

Allerdings ist dieser Schluss nur durch eine sehr weite Extrapolation aus den Formeln abzuleiten, die in höheren Wärmegraden den Temperaturverlauf der Reaktionen beherrschen; er wird aber gestützt durch die Thatsache, dass alle bisher untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten eine annähernd gleich starke, nur von dem Temperaturgebiet, in welchem sie untersucht wurden, ein wenig abhängige Zunahme bei gleicher Temperatursteigerung erfahren.

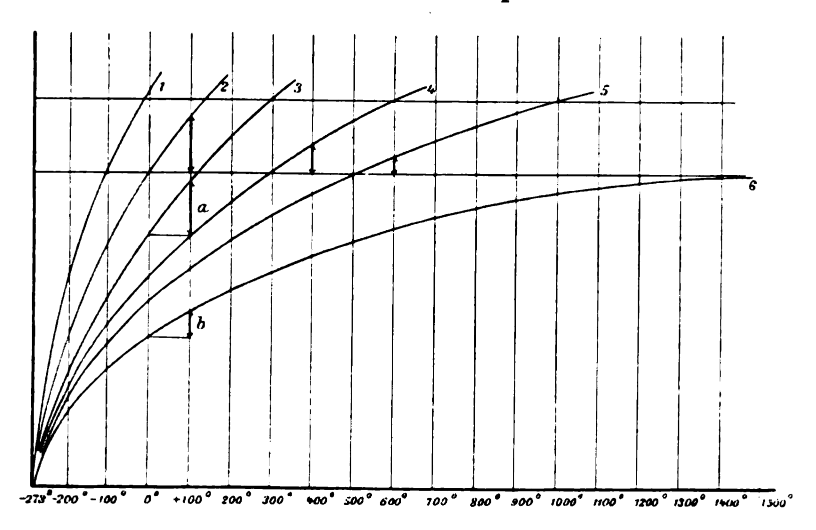
Denn diese Übereinstimmung ist offenbar weiter nichts als eine Folge des eben aufgestellten Satzes. Zeichnet man nämlich in ein Koordinatensystem die zu den verschiedenen Temperaturen gehörigen Geschwindigkeiten für verschiedene Reaktionen ein [2]), so erhält man Kurven, wie sie etwa die umstehende Figur darstellt. Alle beginnen mit $k = 0$

---

[1]) Berthelot, Hood, Arrhenius, Harcourt und Esson, siehe bei van't Hoff, Vorlesungen I, 230.

[2]) In Praxi wird sich das mit den Geschwindigkeitskonstanten selbst nicht ausführen lassen, da ihre Änderungen zu gross sind, wohl aber mit ihren zehnten Wurzeln oder dergl.

für $T = 0$; diejenigen, die am schnellsten steigen (Kurve 1), erreichen die ausgezogenen Linien, die das Gebiet der praktisch messbaren Geschwindigkeiten umfassen mögen, weit unter Zimmertemperatur, andere erreichen sie bei etwa 0° (Kurve 2), andere erst in noch höheren Wärmegraden. Nun handelt es sich aber selbstverständlich bei allen Untersuchungen nur um eben dieses Gebiet, und man überblickt ohne weiteres, dass die Steigerung durch die Temperatur, welche die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten erfahren, nur abhängt von dem Wärmegrad, bei welchem ihre Grösse beginnt messbar zu werden. Daher stimmen die verschiedenen bei Zimmertemperatur untersuchten Reak-



tionen in ihrem Temperaturverlauf alle annähernd überein; daraus erklärt sich aber auch, warum die Zunahme für höhere Temperaturen immer geringer wird, wie die Messungen am Phosphorwasserstoff[1]) ergeben, und wie das noch deutlicher an meinen weiter unten mitzuteilenden Versuchen über Jodwasserstoff [300—500°] (Kurve 4) und über Knallgas [500—700°] (Kurve 5) hervortritt.

Streng wird natürlich diese Ableitung nur gelten, wenn alle Kurven nach demselben Gesetz, nur eben mit verschiedenen Zahlenwerten der Konstanten verlaufen. Dass diese Bedingung annähernd erfüllt ist, ergiebt sich aus der sehr nahe übereinstimmenden Form, in welche sich der Temperaturverlauf aller Reaktionen hat bringen lassen; dass die Erfüllung keine exakte ist, bewirkt die mässigen Unterschiede, die sich zwischen den Geschwindigkeitsquotienten der untersuchten Vorgänge

[1]) Kooij, Diese Zeitschr. 12, 155. (1893).

gezeigt haben. — Dieser Anschauung widerspricht es keineswegs, wenn z. B. van't Hoff[1]) in unanfechtbarer Weise berechnet, dass die Temperaturbeschleunigung bei der Salzsäurebildung diejenige bei der Salzsäurespaltung um das 17·2fache übertreffen muss — ein Wert, der mit der sonst beobachteten Gleichheit dieser Beschleunigung schlecht zu stimmen scheint —: die Reaktion der Salzsäurebildung dürfte bei etwa 100° das Gebiet der messbaren Geschwindigkeit erreicht haben (Kurve 3 der Figur), die der Spaltung dagegen erst bei unvergleichlich viel höheren Wärmegraden — Kurve 6 —, und man erkennt leicht, dass bei Zimmertemperatur — für welche van't Hoffs Rechnung ausschliesslich gültig ist — die erstere einen viel grösseren Zuwachs (*a*) bei gleicher Temperaturverschiebung zeigen muss, als die zweite (*b*).

Auch in der Thatsache vermag ich keinen Widerspruch zu dieser Schlussweise zu finden, dass in der That eine Reaktion mit ausserordentlich viel kleinerem Temperaturkoëffizienten aufgefunden wurde, in der von Ericson[2]) untersuchten Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in verdünnten Säuren. Arrhenius[3]), in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt wurde, glaubt, den Grund für ihre geringe Veränderlichkeit mit der Temperatur in einem fast völlig „aktiven" und deshalb von der Temperatur nur noch wenig abhängigen Zustande des Zinks suchen zu sollen, und findet in dieser Reaktion eine Stütze für seine Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten[4]). Ich meine, derartige unbeweisbare Annahmen sind in diesem Falle ganz unnötig: die Auflösung von Zink in Säuren ist gar keine chemische Reaktion, sondern, wie Ericson selbst findet, ein elektrochemischer Vorgang in dem kurzgeschlossenen Element Zink | Säure | Verunreinigung des Zinks, und daher in seiner Geschwindigkeit hauptsächlich von der Leitfähigkeit der Flüssigkeit abhängig, die natürlich nur die mässige Zunahme von rund 2 % pro Grad zeigen muss.

Endlich widerstrebt der Satz, dass eine Reaktion, die überhaupt eintreten kann, auch bei allen Temperaturen vor sich gehen muss, in hohem Grade dem „chemischen Gefühl" ebenso wie etwa die Vorstellung, dass es keine absolut festen, keine absolut unlöslichen Körper geben soll. Aber so gut die Erkenntnis einer gegenseitigen Lösung fester Körper zu der fruchtbringenden Theorie der festen Lösungen führte, so

---

[1]) Vorlesungen I, 231.

[2]) Bihang d. Stockh. Akad. 22, 2. 4, Seite 21. 1897. Ref. Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 83. (1898).

[3]) Diese Zeitschr. 28, 318. (1899).

[4]) Ebenda 4, 231. (1889).

gut die Annahme einer minimalen Löslichkeit etwa von Kupferoxyd oder Mangansuperoxyd eine ungezwungene Erklärung ihrer depolarisierenden Eigenschaften in galvanischen Elementen gestattet, ebenso gut erscheint es denkbar, dass etwa im Knallgas auch bei gewöhnlicher Temperatur die anscheinend völlig trägen Elemente sich allmählich mit einander vereinigen, und dass nur die uns zur Verfügung stehende Zeit nicht gestattet, diese Vereinigung wahrzunehmen.

Dass diese Auffassung, die in dem anscheinend unveränderlichen Zustand nur den Ausdruck äusserst geringer Reaktionsgeschwindigkeit sieht, gerade beim Knallgas mit den Thatsachen übereinstimmt, konnten Victor Meyer und Raum[1]) zeigen, indem sie bei den Temperaturen, wo dem gewöhnlichen Sprachgebrauch zufolge keine Reaktion mehr stattfindet, bei sehr ausgedehnten Versuchsperioden deutliche Wasserbildung konstatieren konnten, ein Resultat, zu dessen Analogon ich kurz vorher bei der Zersetzung des Jodwasserstoffs[2]) gelangt war[3]).

Demnach wird der Satz, dass Reaktionen, die überhaupt eintreten können, auch in allen Wärmeperioden vor sich gehen, durch den Versuch höchst wahrscheinlich gemacht, — aber streng zu beweisen ist er nicht.

Indessen ebenso wenig wie man etwa die fruchtbaren Anwendungen der Sätze von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile wird missen mögen, weil diese nicht streng bewiesen sind, und nur als Erfahrungssätze gelten können, denn keine bisher aufgefundene Thatsache widerspricht, ebensowenig wird man zu der Annahme gezwungen sein, dass eine Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb des absoluten Nullpunkts gleich Null werden kann, solange keine Untersuchungen vorliegen, die hierfür einen direkten Beweis erbringen.

Nun sind allerdings schon seit langer Zeit Fälle bekannt, in welchen Reaktionen, die anfangs ganz lebhaft verlaufen, zum Stillstand gelangen, ohne dass inzwischen die reaktionsfähige Substanz aufgebraucht worden wäre: Alkohol und Essigsäure verbinden sich miteinander nur so weit, dass noch etwa je $^1/_3$ der beiden Komponenten frei bleibt; Jodwasserstoff zersetzt sich, doch niemals weiter, als bis etwa 80 bis 90 % des Gases zerfallen sind. Aber ungefähr ebenso alt wie die

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. **28**, 2804. (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 88. (1894).

[3]) Vergl. auch Dorn und Völlmer, Wiedemanns Ann. **60**, 468, wo der Nachweis erbracht wird, dass auch bei —80° Natrium allmählich auf Salzsäure einwirkt, während Pictet bei mässiger Beobachtungszeit das Gegenteil gefunden hatte.

Kenntnis derartiger Erscheinungen ist auch die Erkenntnis, dass es sich hier nicht um eine Reaktion handelt, die zum Stillstand gelangt, sondern vielmehr um zwei entgegengesetzte, deren beide, entgegengesetzte Geschwindigkeiten nach Erreichuug des Endzustandes gleich geworden ist, so dass ihre, der Messung allein zugängliche Differenz den Wert Null erreicht hat, und die zahlreichen Fälle des chemischen Gleichgewichts stehen durchaus nicht im Widerspruch mit dem Satze, dass eine Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb des absoluten Nullpunkts niemals gleich Null werden kann.

Dagegen sind nun aber, speziell in neuester Zeit, eine kleine Anzahl von Erscheinungen bekannt geworden, bei denen dieser Widerspruch thatsächlich vorhanden ist. Einzelne dieser Beobachtungen sind sogar schon älteren Datums: so ergab sich aus einer Untersuchung von Joubert[1]), dass das mit einer langsamen Oxydation verbundene Leuchten des Phosphors im Sauerstoff nicht mehr stattfindet, sobald der Druck dieses Gases eine gewisse obere Grenze überschreitet, und Ähnliches beobachtete in van't Hoffs Laboratorium van de Stadt[2]) bei der allmählichen Verbrennung von Phosphorwasserstoff mit Sauerstoff, einem Gemenge des durch Druckverminderung zur Explosion gebracht werden konnte. Im Verfolg der Arbeit von Joubert fand dann, ebenfalls bei van't Hoff, Ewan[3]), dass die Oxydation des Phosphors unterhalb eines gewissen Sauerstoffdruckes gesetzmässig vor sich geht, dass aber oberhalb desselben keine Reaktion mehr zu bemerken war.

Gleichzeitig etwa erschienen drei Arbeiten französischer Forscher, die ähnliche eigenartige Ergebnisse lieferten. Hélier und Gautier[4]) berichteten über die langsame Vereinigung von Knallgas und Kohlenoxydknallgas in einem erhitzten Porzellanrohr, die stets nur bis zu einem von der Temperatur abhängigen Grenzwert vor sich ging, ohne dass bei den verwendeten Wärmegraden eine Beschränkung der Verbindung der Gase durch eine gleichzeitig stattfindende Dissociation des gebildeten Wassers oder der Kohlensäure anzunehmen gewesen wäre.

Zu ganz analogen Ergebnissen gelangte Pélabon bei der Untersuchung der Bildung von Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und Schwefeldampf[5]), und zu ähnlichen beim Erhitzen von Selen mit

[1]) Thèse sur la phosphorescence du phosphor, Paris 1874; vergl. die Litteratur des Gegenstandes bei Centnerszwer, Diese Zeitschr. **26**, 1. (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 322. (1893).

[3]) Ebenda **16**, 321. (1895).

[4]) Compt. rend. **122**, 566. (1896). Hélier, Ann. chim. phys. (7) **10**, 521 und **11**, 78. 1897.

[5]) Compt. rend. **124**, 686. 1897.

Wasserstoff[1]), welche sich oberhalb 320° zu einem den bisher anderweit beobachteten völlig entsprechenden Gleichgewicht verbanden, während unterhalb der genannten Temperatur die Vereinigung der Elemente sowohl wie die Zersetzung der Verbindung nur eine ganz geringfügige war.

Das Gemeinsame in den Resultaten dieser Arbeiten ist etwa darin zu sehen, dass die untersuchten Reaktionen zum Stillstand kommen, ohne dass die reaktionsfähige Substanz verbraucht oder der weitere Fortschritt des Vorgangs durch das Eintreten der entgegengesetzten Reaktion beschränkt worden wäre. Äusserlich sind die dadurch hervorgebrachten Zustände ganz ähnlich den anderweit bekannten, thermodynamisch und aus dem Massenwirkungsgesetz ableitbaren Gleichgewichten, und sie sind daher mit dem Namen „falsche"[2]) oder „scheinbare"[3]) Gleichgewichte bezeichnet worden.

Die „falschen Gleichgewichte" haben unter den Vertretern der physikalischen Chemie sehr lebhaftes Interesse hervorgerufen: gegenüber den etwas zurückhaltenden Referaten[4]), durch die Ostwald den Lesern der „Zeitschrift für physikalische Chemie" die Kenntnis der genannten drei Arbeiten vermittelte, hat van't Hoff[5]) in seinen „Vorlesungen" die Resultate der französischen Forscher vollkommen acceptiert und in Zusammenhang gebracht mit den Beobachtungen, die er selbst mit seinen Schülern bei der langsamen Oxydation des Phosphors und Phosphorwasserstoffs gemacht hatte, und mit denen sie ja unzweifelhaft einige Ähnlichkeit haben.

Nun, dass jene Arbeiten grosse Beachtung fanden, kann durchaus nicht überraschen: Reaktionen, die ohne Begrenzung durch den entgegengesetzten Vorgang zum Stillstand gelangen, würden in der That eine völlig neue Klasse von Erscheinungen darstellen, und wenn deren thermodynamische Behandlung, wie sie von Duhem versucht worden ist, auch nur einen Teil derjenigen Erfolge haben würde, wie sie die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Probleme des wahren Gleichgewichts gezeitigt hat, so wäre damit ein gewaltiger Fortschritt der physikalischen Chemie oder wohl der ganzen Naturwissenschaften erreicht.

---

1) Ebenda **121**, 401. (1895) und **124**, 360. (1897); ferner Thèse, Paris, A. Herrmann. 1898 und diese Zeitschr. **26**, 657. (1898).

2) Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique I, 203; ich zitiere nach Pélabon, das Original steht mir nicht zur Verfügung.

3) van't Hoff, Vorlesungen I, 206.

4) Diese Zeitschr. **19**, 499. (1896); **24**, 382. (1897) u. a.

5) Vorlesungen I, 207. 232.

Allein bei der Betrachtung des experimentellen Materials, das jene Arbeiten zu Tage gefördert haben, drängt sich, meine ich, einem einigermassen skeptischen Beobachter doch der Gedanke auf, dass die dort gebrachten Versuche nicht ausreichen, um Sätze von so grundlegender Wichtigkeit, die so völlig allem bisher Bekannten widersprechen, hinreichend sicher zu stellen. Der Beweis, dass die „falschen Gleichgewichte" wirkliche Endzustände sind, ist von Pélabon bei der Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff in durchaus unzureichender Weise geführt worden, da bei zunehmenden Versuchszeiten die als Grenzwerte bezeichneten Versuchsdaten fast immer noch eine geringe, aber unverkennbare Bewegung zeigen, während derselbe Autor bei seinen Versuchen über die Schwefelwasserstoffbildung sich darauf beschränkt, die mitgeteilten Zahlen als Endwerte zu bezeichnen, ohne einen Beweis für diese Behauptung auch nur anzudeuten.

Etwas gründlicher hat sich Hélier mit dieser fundamentalen Frage befasst, indem er das allmähliche Eintreten des „falschen Gleichgewichts" in einer Versuchsreihe verfolgt und so die endgültige Natur desselben in unanfechtbarer Weise feststellt. Dafür finden sich aber in seiner Arbeit, sowohl was die Versuchsanordnung anlangt, wie unter den mit ihr gewonnenen Ergebnissen allerlei Punkte, die zu Bedenken Anlass geben und das Vorhandensein ernstlicher Fehlerquellen als möglich erscheinen lassen.

Aus diesen Gründen erschien es mir wünschenswert, etwas reichhaltigeres und vor allem eingehender ausgearbeitetes Versuchsmaterial für diese Erscheinungen beizubringen: bestätigten die neu anzustellenden Experimente die Ergebnisse der älteren Arbeiten, so war zu erwarten, dass durch weitgehende Verfolgung des allmählichen Eintretens jener Zustände etwas Licht auf ihr rätselhaftes Dunkel geworfen werden könnte, gerade so wie das Studium der inversen Reaktionen zur völligen Erkenntnis der dynamischen Natur der wahren Gleichgewichte notwendig gewesen war. Liess sich hingegen durch neue Versuche keine Stütze für die thatsächliche Existenz der „falschen Gleichgewichte" erbringen, so war damit zunächt der Widerspruch gelöst, zwischen diesen Erscheinungen und dem Satze, dass alle Reaktionen nur beim absoluten Nullpunkt zu Stillstand gelangen können; des weiteren war aber dadurch überhaupt eine Gruppe von Vorgängen beseitigt, die dem Lehrgebäude der physikalischen Chemie sich nicht ohne Zwang einfügen liessen. In beiden Fällen glaubte ich, aus den in jenen Arbeiten mitgeteilten Versuchen schliessen zu dürfen — was mir an sich schon ein näheres Eingehen auf dieselben lohnend erscheinen liess —, dass die untersuchten

Reaktionen Material für das Studium regelmässig verlaufender Gasreaktionen bieten würden, eine Vermutung, die sich in recht weitem Umfange bestätigt hat.

Unter diesen Gesichtspunkten habe ich die drei Reaktionen — die Bildung von Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Wasser — einer erneuten eingehenden Untersuchung unterzogen; die Ergebnisse derselben habe ich im dritten, vierten und fünften Kapitel dieser Mitteilungen in den folgenden Heften dieser Zeitschrift niedergelegt, während das zweite die oben erwähnte Arbeit über den Temperaturverlauf der Jodwasserstoffzersetzung und ein sechster, als Anhang, eine Darstellung der Methoden zur Erzielung konstanter höherer Temperaturen enthalten soll, deren Einfügung zwischen die Ergebnisse der Versuche der Übersichtlichkeit würde Eintrag gethan haben, während eine Beschreibung derselben auf der anderen Seite zur Beurteilung meiner Versuche nötig ist und ausserdem vielleicht manche für ähnliche Arbeiten verwendbaren Winke enthalten dürfte.

Nochmals die Lösungswärme.

Letztes Wort zur Erwiderung des Aufsatzes von Herrn Noyes.

Von

J. J. van Laar.

Ich begreife nicht, dass Herr Noyes in seiner Erwiderung[1]) so viele Worte benutzt für eine so höchst einfache Sache.

Dass meine Lösungswärme eine andere ist als die, welche Noyes in seinen Entwickelungen zu gebrauchen scheint (siehe S. 433 seiner Erwiderung), ist doch wohl einleuchtend. Denn die einzig richtige, die einzig zulässige Lösungswärme, welche in der Beziehung zwischen Lösungswärme und Löslichkeit eine Rolle spielt, ist die theoretische (letzte, fiktive), wie schon van Deventer[2]) sehr deutlich betont hat. Gerade van Deventer hat gezeigt, dass man nur dann richtige Resultate erhält, wenn man nicht die gewöhnliche, praktische, sogenannte integrale Lösungswärme L_0^s benutzt, sondern die theoretische (letzte, fiktive) L_s. Und dass nicht die integrale Lösungswärme L_0^s, sondern nur diejenige bei einer speziellen Konzentration (hier die Sättigungskonzentration s) bei der Löslichkeitsänderung in Betracht kommt, ist doch wohl fast selbstredend und geht dann auch aus den thermodynamischen Entwickelungen sogleich hervor. Die Tangente und nicht die Sehne!

Was übrigens die verschiedenen Lösungs- und Verdünnungswärmen betrifft, so sind diese von mir in meiner Abhandlung: „Über die genauen Formeln etc.", eingehend betrachtet[3]). Auch in meiner „Theorie générale des Dissolutions"[4]) sind auf den Seiten 45—48 diese Sachen deutlich auseinandergesetzt. Da Noyes beide Abhandlungen in seinem Besitze hat, kann ich mich mit dieser einfachen Hinweisung begnügen. Er kann dann zugleich ersehen, dass bei mir niemals bei der Löslichkeitsformel[5]) von etwas anderem die Rede ist, als von der theoretischen Lösungswärme L_s (niemals fehlt bei mir der Index s bei dem Buchstaben L), und dass weder van Deventer, noch van Laar den Fehler

---

[1]) Diese Zeitschr. 28, 431 ff. [2]) Diese Zeitschr. 9, 43 ff. (1892).

[3]) Diese Zeitschr. 15, 488—493 (1894).

[4]) Archives Teyler (2) 6, 1—64 (1898).

[5]) Diese Zeitschr. 9, 473; Arch. Teyler, Seite 43, wo auch der Unterschied zwischen meiner Formel und derjenigen van't Hoffs deutlich erklärt ist.



von Noyes macht, die integrale Lösungswärme L_0^s in der Löslichkeitsformel zu benutzen! Dass in vielen Fällen L_0^s nicht viel oder gar nicht von L_s verschieden ist, thut natürlich nichts zur Sache.

Dass weiter für L_s mein Ausdruck

$$L_s = W + \left(\alpha + s\frac{d\alpha}{ds}\right)Q,$$

oder

$$L^s = W + \frac{d(\alpha s)}{ds}Q$$

richtig ist, und nicht einfach $L_s = W + \alpha Q$, geht wohl daraus deutlich hervor, dass bei Integration von

$$L_c = W + \frac{d(\alpha c)}{dc}Q,$$

wo L_c die theoretische Lösungswärme bei der Konzentration c ist, zwischen den Grenzen c_1 und c_2 (W und Q konstant vorausgesetzt) jetzt erhalten wird:

$$L_{c_1}^{c_2} = \frac{1}{c_2 - c_1}\int_{c_1}^{c_2} L_c dc = W + \frac{\alpha_2 c_2 - \alpha_1 c_1}{c_2 - c_1}Q,$$

ein evidentes Resultat. Mit $c_1 = 0$ und $c_2 = c$ wird dieses einfach:

$$L_0^c = W + \alpha_c Q,$$

oder wenn $c = s$:

$$L_0^s = W + \alpha_s Q.$$

Das ist die Lösungswärme, welche Noyes benutzt, aber leider ist das nicht diejenige, welche er hätte benutzen sollen!

Ich möchte noch hinzufügen, dass die Methode, welche Goldschmidt und Frln. van Maarseveen bei der Bestimmung der Lösungswärmen benutzten, nämlich durch Präzipitieren aus der gesättigten Lösung, angenähert die theoretische Lösungswärme liefert.

Wo also Noyes in seiner Erwiderung selber zugesteht (S. 433), dass die von ihm benutzte Lösungswärme die integrale ist, während die von mir benutzte die theoretische (letzte, fiktive) ist, macht er mir die Gegenerwiderung besonders leicht. Denn das ist ja gerade der Fehler: Noyes hätte die theoretische Lösungswärme gebrauchen müssen und nicht die integrale. Und dass (S. 434 oben) nach ihm in der van't Hoffschen Formel die Grösse L_0^s figuriert, statt L_s, das macht auch diese Formel fehlerhaft.

Die ganze Erwiderung von Noyes kehrt sich folglich nur gegen ihn selber und ist ein sehr willkommener Beitrag zu dem Beweise der Richtigkeit meiner Entwickelungen. Das fatale Geständnis auf S. 433 macht alle seine weiteren Auseinandersetzungen hinfällig.

Nachtrag.

a. Ich möchte noch hinzufügen, dass Noyes übersehen zu haben scheint, dass ich meine Löslichkeitsformel, ebenso wie alle anderen von mir gegebenen Beziehungen, auch nach der Methode des thermodynamischen Potentials hergeleitet habe, und dass sich bei dieser Methode die Schwierigkeit, um welche es sich hier handelt, nicht darbietet. Man kommt dann einwurfsfrei in der kürzesten Zeit zu der richtigen Formel (siehe auch diese Zeitschr. **27**, 340). Dass ich in meiner kurzen Notiz in dieser Zeitschr. **17**, 545 die alte Methode benutzte, war einfach darum, weil diese Methode vielen Lesern der Zeitschrift geläufiger ist. In der ursprünglichen Abhandlung in dieser Zeitschr. **15**, 457 benutzte ich fortwährend die Methode des thermodynamischen Potentials.

b. Unbegreiflich ist es mir, auf S. 436—437 der Entgegnung von Noyes zu lesen, dass die van't Hoffsche Formel bei vollständig dissociierten Elektrolyten schon experimentell bewiesen worden ist. Noyes scheint hierbei zu übersehen, dass die van't Hoffsche Formel in den beiden Fällen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ sich mit der meinigen deckt, und dass also in diesen Fällen von einem Beweise nicht die Rede sein kann.

c. Dann möchte ich mein Staunen darüber ausdrücken, dass Noyes auf S. 437 seiner Abhandlung angiebt, nicht zu wissen, „auf welchen Dissociationsdaten meine Rechnungen beruhen“! In seiner ersten Erwiderung (diese Zeitschr. **26**, 699) wendet er sich speziell gegen meine Abhandlung in dieser Zeitschrift **25**, 79. Und gerade in dieser Abhandlung stehen auf S. 82—84 die ausführlichsten Angaben über diese Daten! Kennt Noyes die Abhandlung von Goldschmidt in dieser Zeitschr. **25**, 91 nicht, wo alle diesbezüglichen Daten erwähnt sind?

d. Ein ähnliches Versehen begeht auch Arrhenius in seiner Abhandlung in dieser Zeitschr. **28**, 334 oben. Er benutzt daselbst, um die unrichtige van't Hoffsche Formel mit den experimentellen Werten von Q in Übereinstimmung zu bringen, nicht die experimentellen Dissociationsdaten, welche auf S. 95 der nämlichen Abhandlung von Goldschmidt stehen, aus welcher er die Q-Werte entlehnt, sondern, ganz willkürlich, die Werte von Silbernitrat, welche um mehr als 20 % höher sind, als die der organischen Silbersalze.

Utrecht, den 26. April 1899.

Notiz über Perborate.

Von

S. Tanatar.

Die Perborate, denen ich unbegrenzte Haltbarkeit zugeschrieben hatte [1]), zersetzen sich doch allmählich bei längerem Aufbewahren. Nach einem Jahre hat sich das Ammoniumsalz zum grössten Teile zersetzt. Der Rückstand enthält Ammoniumnitrit und -nitrat. Das Natriumsalz hat 30 % des aktiven Sauerstoffs verloren. Beide Salze waren in verkorkten Gläsern aufbewahrt. Bei Zutritt der kohlensäurehaltigen Luft geht die Zersetzung der Perborate viel schneller vor sich.

Perborate entstehen nicht bei Einwirkung von Chlor und unterchlorigsauren Alkalien auf Orthoborate; umgekehrt werden die Perborate durch unterchlorigsaure Alkalien in der Kälte rasch unter Aufbrausen zersetzt. Dabei entwickelt sich fast reiner Sauerstoff. Kobaltoxyd wirkt auf Natriumperborat katalytisch zersetzend und spaltet Sauerstoff ab.

Der elektrische Strom (Elektrolyse) zersetzt die Perborate ebenfalls, obgleich die Entstehung geringer Mengen der Perborate bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Orthoborate stattfindet. Daher kann die Elektrolyse nicht als Darstellungsmethode der Perborate dienen.

Bei einstündigem Einleiten des ozonisierten Sauerstoffs in eine konzentrierte abgekühlte Lösung des Natriumorthoborats entsteht kein Perborat.

---

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 1 (1898).

Odessa, Chemisches Laboratorium, $\frac{\text{21. Februar}}{\text{5. März}}$ 1899.



Referate.

1. Die Reduktion der Bromsäure und das Massenwirkungsgesetz von W. Judson und J. W. Walker (Journ. Chem. Soc. 1898. 410—422). Um den Verwickelungen zu entgehen, welche bei der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff durch den verzögernden Einfluss des freiwerdenden Jods ausgeübt werden (Ostwald, **2**, 127), wurde die Wechselwirkung zwischen Bromsäure und Bromwasserstoff studiert. Anfangs wurde ein Verfahren versucht, das im Prinzip von Harcourt und Esson angegeben ist: zu der Mischung von Kaliumbromat, Kaliumbromid und Schwefelsäure wurde eine kleine Menge Natriumthiosulfat gesetzt, und die Zeit beobachtet, bis diese oxydiert war, und freies Brom sich durch seine Farbe kenntlich machte. Es war dabei vorausgesetzt, dass nur das freigewordene Brom auf das Thiosulfat wirkt; doch ergaben entsprechende Versuche bald, dass die Bromsäure das Thiosulfat unmittelbar oxydiert, so dass das Verfahren unbrauchbar war.

Deshalb wurden die reagierenden Stoffe in Flaschen mit eingeriebenen Stopfen vermischt und nach passenden Zeiten das freie Brom mit Thiosulfat titriert. Bei der Anwendung der beiden neutralen Salze in stark schwefelsaurer Lösung erwies sich die Reaktion deutlich als eine der zweiten Ordnung. Zur Erklärung wird in gewohnter Weise angenommen, dass eine erste Reaktion zwischen gleichen Molen der beiden Säuren stattfindet, die zu einem Zwischenprodukt führt, das augenblicklich weiter reduziert wird.

Benutzt man nicht einen sehr grossen Überschuss von Wasserstoffionen, so lässt sich eine höhere Ordnung für die Reaktion erwarten. Um dies zu prüfen, wurden die beiden Säuren als solche verwendet. Als dann der Reaktionsverlauf untersucht, und die Ordnung der Reaktion nach der Methode von van't Hoff berechnet wurde, ergab sich $n = 3{\cdot}97$, also ein Wert, der der runden Zahl 4 so nahe kommt, als nur erwartet werden kann.

Damit der Vorgang vierter Ordnung ist, wird er etwa wie folgt zu formulieren sein:

$$2H^{\cdot} + Br' + BrO'_3 = HBrO + HBrO_2.$$

Wird hierin die Konzentration der Wasserstoffionen gross und dadurch konstant, so geht die Reaktion in eine der zweiten Ordnung über, wie es der Versuch auch gezeigt hatte. Dies spricht also gleichfalls für die Richtigkeit dieser Auffassung. Ebenso hat Noyes (**19**, 599) gezeigt, dass die Annahme derselben Reaktionsstufe für die Bromsäure auch die Reaktion mit Jodwasserstoff zu erklären gestattet. Endlich wird gezeigt, dass unter der gleichen Voraussetzung die Messungen von Ostwald sich zahlenmässig deuten lassen. *W. O.*

---

2. Untersuchungen Bakers über die Nichtvereinigung von trockenem Chlorwasserstoff und Ammoniak und die Dampfdichte des trockenen Salmiaks von S. Gutmann (Lieb. Ann. **299**, 267—286. 1898). Der Verf. hat die Angaben von



Baker über das Ausbleiben, resp. die grosse Verlangsamung der chemischen Vorgänge in möglichst trockenen Gasen geprüft, aber nicht bestätigen können; insbesondere wurde die Ausführung der Versuche dadurch fast unmöglich gemacht, dass sowohl Chlorwasserstoff wie namentlich Ammoniak von dem zum Trocknen dienenden Phosphorpentoxyd absorbiert werden. Es wurde in allen Fällen die Bildung von Salmiaknebeln beobachtet; allerdings trat in einigen Fällen, wo die Trocknung besser gelungen war, die Reaktion wesentlich langsamer ein; einmal brauchte sie 50 Minuten zur Vollendung.

Die Versuche sind mit grossem Aufwande von experimentellen Hilfsmitteln angestellt worden; insbesondere wurden die Apparate immer durch Zusammenschmelzen verbunden. Noch grösser ist der Aufwand, den der Verf. von dem Worte „absolut" macht; „absolut reine" Stoffe spielen bei ihm eine grosse Rolle. Über die Mittel, solche Stoffe zu gewinnen, fehlen indessen die Angaben. Muss es denn noch heute wiederholt werden, dass es absolut reine Stoffe nicht giebt, und dass eine Reinheitsangabe nur dann einen Sinn und Wert hat, wenn die Methode der Prüfung angegeben ist? *W. O.*

---

3. Das Trocknen von Ammoniak und Chlorwasserstoff von H. B. Baker (Journ. Chem. Soc. 1898. 422—426). In Veranlassung der Arbeit von Gutmann, über die vorstehend berichtet worden ist, hat der Verf. Versuche über das Verhalten von gut vorgetrockneten Gasen gegen Phosphorpentoxyd gemacht und gefunden, dass die gelegentlich eintretende Absorption durch einen Gehalt des Pentoxyds an Metaphosphoräure verursacht wird. Er beobachtete eine solche Absorption selbst nach sorgfältigem Vortrocknen der Gase; die Ursache war, dass er versäumt hatte, das benutzte Pentoxyd in einem Strome trockener Luft umzusublimieren, wie das früher immer geschehen war. Bei der Anwendung von gereinigtem Pentoxyd blieb die Absorption aus. Es darf also vermutet werden, dass derselbe Grund bei den Versuchen von Gutmann wirksam gewesen ist; insbesondere meint der Verfasser, dass beim Zusammenschmelzen der Apparate so viel Wasserdampf hineingekommen ist, dass sich eine merkliche Menge an Metaphosphorsäure gebildet hat.

Auch der Versuch über die normale Dampfdichte des getrockneten Salmiaks wurde mit positivem Erfolge wiederholt. Um persönliche Irrtümer auszuschliessen, liess der Verf. eine Bestimmung durch einen anderen Experimentator machen; es wurde das Molekulargewicht 57·6 statt des theoretischen 53·5 erhalten; es ist also gar kein Anzeichen einer Dissociation vorhanden. *W. O.*

---

4. Die Affinitätskonstanten der Dioxymaleïn-, Dioxyfumar-, Dioxywein- und Tartronsäure von S. Skinner (Journ. Chem. Soc. 1898. 483—490). Bei der Untersuchung der genannten Säuren entstand die Schwierigkeit, dass sich mehrere von ihnen in verdünnter wässeriger Lösung freiwillig zersetzen, so dass die Leitfähigkeit beständig abnimmt. Die Erscheinung tritt am stärksten bei der Dioxymaleïnsäure auf; bei 0° verläuft die Änderung nahe linear mit der Zeit, und der Verf. zeigt, dass ein solcher Verlauf zu der Deutung führt, dass sich die beiden Ionen Wasserstoff und der einwertige Rest der ersten Dissociationsstufe bilden.

Wenn man die Leitfähigkeiten als Funktionen der Zeit beobachtet und linear auf die Zeit Null extrapoliert, so kann man die Leitfähigkeit der unzersetzten Säure annähernd berechnen. Die Konstante ergiebt sich als sehr gross, $K = 7{\cdot}2$.

Für die Dioxyfumarsäure war nur eine sehr kleine Probe von zweifelhafter Reinheit vorhanden. Die Konstante wurde noch etwas grösser gefunden, doch wird auf den Unterschied kein Gewicht gelegt, und der Verf. hält die Gleichheit der beiden für möglich.

Tartronsäure war vom Ref. seinerzeit schwächer gefunden worden, als Malonsäure, während sonst der Eintritt von Hydroxyl die Stärke vermehrt. An einem sorgfältig kontrollierten Präparat wird gezeigt, dass bei jener Messung ein Irrtum vorgefallen sein muss, denn die Konstante ist $K = 0{\cdot}5$, also grösser als die der Malonsäure 0·158.

Für Dioxyweinsäure ergab sich $K = 1{\cdot}24$; die Säure zerfällt langsam in Tartronsäure und Kohlendioxyd.

Es bestehen somit auch für diese Säuren die regelmässigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Dissociationskonstanten. *W. O.*

---

5. **Bestimmung von Molekulargewichten; Abänderung der Methode von Landsberger** von J. Walker und J. S. Lumsden (Journ. Chem. Soc. 1898. 502—511). Die Verf. haben das fragliche Verfahren (28, 750) geprüft und zweckmässig befunden. Sie ändern die Ausführung derart ab, dass sie den inneren Cylinder mit einer Teilung in ccm versehen und damit die Wägung der Menge des Lösungsmittels durch eine Messung seines Volums ersetzen. Bei der Berechnung dient am besten eine Konstante, die ein für allemal auf das Volum bezogen ist; sie hat folgende Werte:

Alkohol	1560
Äther	3030
Wasser	540
Aceton	2220
Chloroform	2600
Benzol	3280

Eine weitere Vereinfachung wird dadurch erzielt, dass das Dampfrohr aus zwei durch Gummi verbundene Stücken gemacht wird, und dass an den ersten Versuch ein zweiter geschlossen wird, ohne dass man die im Cylinder enthaltene Lösung entfernt. Man gewinnt so eine neue Bestimmung in verdünnterer Lösung und kann eine ganze Reihe solcher durch die Wiederholung des Verfahrens erhalten.

Es wird angegeben, dass dadurch sich eine Molekulargewichtsbestimmung so schnell ausführen lasse, dass man sich derselben zur Orientierung in laufender synthetischer Arbeit bedienen könne. Als Thermometer genüge ein in $^1/_{10}$, ja in $^1/_5$ geteiltes. Die geeignetsten Lösungsmittel sind Alkohol und Äther. *W. O.*

---

6. **Die Geschwindigkeit, mit welcher Ammoniak aus einer wässerigen Lösung entweicht** von E. P. Perman (Journ. Chem. Soc. 1898. 511—527). Es wurde Luft mit verschiedener Geschwindigkeit durch verschieden starke Lösungen von Ammoniak gesogen. Es ergab sich, dass der Logarithmus der Konzentration

sich linear mit der Zeit und der Temperatur ändert. Doch treten bei höheren Konzentrationen von diesem einfachen Gesetze Abweichungen ein, die noch nicht gesetzmässig haben gefasst werden können. *W. O.*

---

7. **Bemerkung über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium** von J. Dewar (Journ. Chem. Soc. 1898. 528—535). Nachdem die Verflüssigung des Wasserstoffs in kleinerem Umfange dadurch gelungen war, dass man das auf 100 Atmosphären verdichtete Gas nach dem Vorkühlen durch im Vakuum siedende Kohlensäure und flüssige Luft sich unter Regeneration der Temperaturerniedrigung wie im Lindeschen Apparate) durch eine feine Öffnung entspannen liess, wurde ein entsprechender Apparat in grossem Massstabe hergestellt. Auf diese Weise konnte Wasserstoff als eine stetig siedende Flüssigkeit nach Art der flüssigen Luft beobachtet werden, nur war es nötig, das doppelwandige Vakuumgefäss mit einem zweiten zu umgeben, das durch flüssige Luft vorgekühlt war.

Wasserstoff siedet bei —238° oder 35° in absoluter Zählung. Luft ist bei dieser Temperatur ein fester Stoff, dessen Dampfdruck nicht 0·002 mm überschreitet. Durch Sieden im Vakuum wird man auf 20° in absoluter Zählung gelangen können; weiter zu kommen, lassen sich zur Zeit keine Mittel absehen.

Die Dichte des siedenden Wasserstoffs ist 0·068. Trotz dieses kleinen Wertes bildet der Wasserstoff einen deutlichen Meniskus und tropft wie eine gewöhnliche Flüssigkeit. Diese Dichte ist 100 mal grösser als die des bei gleicher Temperatur abgegebenen Gases. Das Atomvolum beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck ist daher 14·3, nahe dem des flüssigen Sauerstoffs bei seinem Siedepunkte 13·7.

In dem flüssigen Wasserstoff verflüssigte sich auch Helium, so dass jetzt alle bekannten Gase im Zustande statischer Flüssigkeiten erhalten worden sind.

W. O.

---

8. **Der Ursprung der Gase, die sich aus erhitzten Mineralien, Meteoriten u. s. w. entwickeln** von M. W. Travers (Proc. Roy. Soc. 24. Nov. 1898). Aus einer grösseren Reihe entsprechender Versuche zieht der Verf. folgende Schlüsse.

Das einzige Zeugnis dafür, dass Gase von dem Charakter der permanenten, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Helium und Argon sich in den Mineralien, aus denen sie durch Erhitzen entwickelt werden, im freien Zustande existieren, liegt in gewissen Beobachtungen bezüglich der Hohlräume, welche zuweilen durch mikroskopische Untersuchung entdeckt werden können.

Die Hohlräume sind entweder scheinbar leer, oder sie enthalten Flüssigkeit, welche verschwindet, wenn das Material etwas unterhalb der kritischen Temperatur des Kohlendioxyds erwärmt wird. Die Thatsache, dass die kritische Temperatur der Flüssigkeit etwas unter der des Kohlendioxyds liegt, hat indessen keine grosse Bedeutung bezüglich der Anwesenheit eines permanenten Gases. Eine geringe Menge Methan würde die gleiche Wirkung hervorbringen.

Wenn auch nachgewiesen werden kann, dass kompakte Mineralien Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe, also Gase, die leicht verflüssigt werden können, einschliessen, so darf doch die Analogie nicht auf Gase wie Wasserstoff und Helium in Mineralien, wie Chlorit, Glimmer und Cleveït ausgedehnt werden, welche vielfach zerklüftet sind.

Andererseits liegen erhebliche Gründe für die Annahme vor, dass in der Mehrzahl der Fälle, wo ein Mineral Gase beim Erhitzen entwickelt, das Gas das Produkt einer im Augenblicke des Versuchs stattfindenden Zersetzung oder Wechselwirkung der nicht gasförmigen Bestandteile ist. Die Ergebnisse solcher Versuche können deshalb nicht als Grundlage für Spekulationen über die Entstehung oder die Geschichte der fraglichen Stoffe dienen. *W. O.*

---

9. Bemerkung über die Dichten von „atmosphärischem Stickstoff", reinem Stickstoff und Argon von W. Ramsay (der Royal Society mitgeteilt am 3. Dez. 1898). In einer neueren Abhandlung hat Herr Leduc (Ann. Chym. Phys. Septbr. 1898) die Beziehung zwischen den Dichten von Argon, seiner Menge in atmosphärischem Stickstoff, dessen Dichte und der des reinen Stickstoffs erörtert. Dem Verf. scheint, dass er einige von Lord Rayleigh, Ramsay und Dr. Kellas gegebene Daten missverstanden hat; und da die Frage, ob die beobachtete Dichte des Argons mit der aus anderen Daten abzuleitenden übereinstimmt, an sich eine interessante ist, so werden die nachstehenden Bemerkungen vorgelegt.

Die Daten können in zwei Gruppen geschieden werden: die von Leduc und Schlösing, und die von Lord Rayleigh, Ramsay und Kellas.

Aus den ersten berechnet sich die Dichte des Argons, d. h. der rohen Mischung, die nachbleibt, wenn man den Stickstoff und den Sauerstoff aus der Luft abscheidet.

Aus den zweiten kann die Dichte des Argons berechnet werden; wird diese als gegeben angenommen, so geben beide Gruppen Daten für die Dichte des „atmosphärischen Stickstoffs". Es wurde für besser gehalten, die Zahlen als Gewichte von einem Liter der verschiedenen Gase auszudrücken; sollte die Beziehung auf Sauerstoff = 16 vorgezogen werden, so kann die Umrechnung leicht mit Hilfe des von Lord Rayleigh oder Leduc bestimmten Gewichts von einem Liter Sauerstoff bewirkt werden. Die Daten sind die folgenden:

Gewicht eines Liters	Leduc	Rayleigh	Schlösing	Kellas	Ramsay
Luft	1·29316	1·29327			
Sauerstoff	1·42920	1·42952			
Stickstoff	1·25070	1·25092			
Luftstickstoff	1·25700	1·25718			
Argon		1·78151			1·7816
„ in Luftstickstoff			0·01183	0·01186	

Aus den Zahlen von Schlösing und Leduc folgt das Gewicht von einem Liter Argon:

$$0{\cdot}01183\, x = 1{\cdot}25700 - (1{\cdot}25070 \times 0{\cdot}98817); \text{ also } x = 1{\cdot}7828.$$

Der Unterschied gegen den gefundenen Wert ist 7/10000.

Aus den Zahlen von Rayleigh und Kellas folgt:

$$0{\cdot}01186\, x = 1{\cdot}25718 - (1{\cdot}25092 \times 0{\cdot}98814); \text{ also } x = 1{\cdot}7791.$$

Der Unterschied gegen den gefundenen Wert ist 13/10000.

Beide Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend, namentlich da in die Rechnung Verhältnisse kleiner Unterschiede eingehen. Auffälliger tritt die Übereinstimmung hervor, wenn man die Rechnung auf die Dichte des „atmosphärischen Stickstoffs" führt. Das Gewicht von einem Liter Argon ist hierfür gleich 1·7815 g gesetzt.



Gewicht von einem Liter „atmosphärischen Stickstoffs" nach den Zahlen von **Leduc** und **Schlösing**:

$$x = (1{\cdot}7815 \times 0{\cdot}01183) + (1{\cdot}25070 \times 0{\cdot}98817); \text{ also } x = 1{\cdot}25698.$$

Hier ist der Unterschied nur 16/1000000.

Aus den Zahlen von **Lord Rayleigh** und **Dr. Kellas** haben wir:

$$x = (1{\cdot}7815 \times 0{\cdot}01186) + (1{\cdot}25092 \times 0{\cdot}98814); \text{ also } x = 1{\cdot}25721.$$

Der Unterschied ist nur 24/1000000.

Es ergiebt sich also, dass jede Gruppe von Zahlen so übereinstimmende Ergebnisse liefert, als nur gewünscht werden kann, und dass die Dichte des „atmosphärischen Stickstoffs" sich richtig als der proportionale Mittelwert aus den Dichten der einzelnen Gase berechnet. *W. O.*

---

10. **Wirkung der Mono-, Di- und Trichloracetylgruppe auf das Drehvermögen der Glycerate und Tartrate des Methyls und Äthyls** von **P. Frankland** und **T. S. Patterson** (Journ. Chem. Soc. 1898. 181—198). Die Arbeit enthält ausgedehnte Untersuchungen über die angegebenen Stoffe, insbesondere auch bei höheren Temperaturen. Die Ergebnisse sind von ziemlich verwickelter Beschaffenheit; namentlich hat sich herausgestellt, dass der Einfluss der Temperatur auf die verschiedenen Verbindungen sehr verschieden ist. Es kommen sowohl positive wie negative Temperaturkoëffizienten der Drehung vor, und der Einfluss der verschiedenen Substitutionen ändert seinen Betrag und sein Zeichen durch blosse Änderung der Temperatur. *W. O.*

---

11. **Drehung der Äthyl- und Methylester der Di-Monochloracetylweinsäure** von **P. Frankland** und **A. Turnbull** (Journ. Chem. Soc. 1898. 203—208). Die Unterschiede, welche sich zwischen den Zahlen für die Drehung der in der vorigen Arbeit untersuchten Stoffe, wie sie hier gefunden worden waren, und den Angaben früherer Beobachter über dieselben Stoffe herausstellten, haben Veranlassung gegeben, einen Teil der Stoffe neu herzustellen und zu untersuchen. Es wurden die gleichen Werte gefunden wie früher, und diese somit sicher gestellt. *W. O.*

---

12. **Beobachtungen über den Einfluss der stillen Entladung auf atmosphärische Luft** von **W. A. Shenstone** und **W. T. Evans** (Journ. Chem. Soc. 1898. 246—254). Die Versuche beziehen sich auf die Bildung von Ozon und Stickstoffhyperoxyd aus atmosphärischer Luft und wurden mit einem früher (ib. 943. 1893) beschriebenen Ozonisator ausgeführt, wobei besondere Sorgfalt auf die Vermeidung von Temperaturerhöhung gewendet wurde. Es ergab sich, dass der mit Stickstoff verdünnte Sauerstoff der atmosphärischen Luft unter sonst gleichen Umständen eine reichere Ausbeute an Ozon gab, als reiner Sauerstoff. Man kann bis 98 % des Luftsauerstoffs ozonisieren.

Das Ozon entsteht vor dem Stickstoffhyperoxyd, und wenn der Prozess nicht zu weit geführt wird, kann die Bildung des letzteren ganz vermieden werden.

Die Gegenwart von Wasserdampf ist günstig für die Ozonbildung und hält die des Stickstoffhyperoxyds zurück. Wenn aber zuletzt dieses entsteht, so wirkt es stark auf das Ozon ein, und die beiden Stoffe zerstören sich gegenseitig. Eine

Spur von Oxyden des Stickstoffs kann daher die Bildung des Ozons durch die stille Entladung verhindern.

Im feuchten Zustande bei 0° sind die beiden Stoffe für sich fast ohne Einwirkung aufeinander; diese erfolgt erst unter dem Einflusse der Entladung.

W. O.

---

13. Enantiomorphie von F. S. Kipping und W. J. Pope (Journ. Chem. Soc. 1898. 606—617). Von Landolt ist angegeben worden (**22**, 628), dass die Krystalle von Natriumchlorat, die sich gleichzeitig aus einer Lösung ausscheiden, zur Hälfte aus rechtsdrehenden, zur Hälfte aus linksdrehenden bestehen, wie sich aus dem Umstande ergiebt, dass sie insgesamt keine Drehung ausüben, wenn man sie in einer Flüssigkeit von gleicher Brechung aufschlämmt und dann im Polarisationsapparat untersucht. Die Verff. bestätigen dies Ergebnis auf anderem Wege, indem sie eine möglichst gleichförmige Bildung von etwa 5 mm grossen Krystallen hervorriefen, und diese einzeln auf ihre Drehung untersuchten. In 46 unabhängigen Krystallisationen wurden im Mittel 50·08 % rechte Krystalle und 49·92 % linke erhalten: somit sehr genau das von der Theorie vorausgesehene Verhältnis. Der wahrscheinliche Fehler dieses Mittelwertes ergiebt sich aus den Abweichungen der einzelnen Messungen zu 0·11, ist also grösser, als die thatsächliche Abweichung.

Als nun das inaktive Lösungsmittel Wasser durch ein aktives, eine 20 %ige Lösung von Dextrose, ersetzt wurde, änderte sich das Verhältnis. Der Prozentgehalt an rechten Krystallen betrug nur 31·76.

Der Ersatz des stark drehenden Zuckers durch den schwach drehenden Mannit gab keinen Einfluss der Intensität des Drehvermögens zu erkennen; die Wirkung der (verdünnteren) Lösung war sogar verhältnismässig stärker. Eine Vergrösserung der Konzentratien wirkte in solchem Sinne, dass der Unterschied zwischen rechten und linken Krystallen zunahm.

Ähnliche Einflüsse zeigten sich mit einer Lösung von Dulcit.

Die Verff. erinnern bei der Gelegenheit an frühere Beobachtungen von ihnen, dass sie aus einer dextrosehaltigen Lösung von Natrium-Ammoniumracemat im ersten Anschusse einen grossen Überschuss an rechten Krystallen gefunden haben; doch habe ich die Nachricht an der von ihnen angegebenen Stelle nicht finden können.

W. O.

---

14. Löslichkeit isomerer Stoffe von J. Walker und J. K. Wood (Journ. Chem. Soc. 1898. 618—627). Von Carnelley und Thomson ist der Satz ausgesprochen worden, dass bei isomeren Stoffen die Ordnung der Löslichkeit mit der der Schmelzpunkte übereinstimmt, so dass der niedrigst schmelzende Stoff auch der löslichste ist. Ferner sei die Reihenfolge der Löslichkeiten nur von der Natur der Stoffe, nicht von der des Lösungsmittels abhängig, denn das Verhältnis der Löslichkeiten sei für alle Lösungsmittel dasselbe.

Die Verff. bestimmten zur Prüfung dieser Beziehungen, welche Carnelley wegen seines frühen Todes nur unvollständig hat durchführen können, die Löslichkeiten der drei Oxybenzoësäuren in verschiedenen Lösungsmitteln. Zur Mengenbestimmung durch Titrieren diente als Indikator Kongorot, nachdem sich andere unbrauchbar erwiesen hatten (*p*- oder *o*-Nitrophenol ist gleichfalls brauchbar). Die Löslichkeiten *s* liessen sich für Wasser durch Formeln vom Typus der



Nordenskiöldschen log $s = a + bt$ darstellen; bei den anderen Lösungsmitteln war dies nicht möglich.

Was nun den Satz von **Carnelley** anlangt, so wird er bei diesen Stoffen durchaus nicht bestätigt; insbesondere zeigt sich das Verhalten der Salicylsäure weit abweichend, während die beiden anderen Säuren eine grobe Annäherung aufweisen.

Um den möglichen Einfluss der elektrolytischen Dissociation auszuschliessen, wurden die methylierten Phenylharnstoffe in gleicher Weise untersucht. Auch hier ergaben sich so grosse Abweichungen, dass auch von einer annähernden Geltung der Beziehung nicht die Rede sein kann. Ebensowenig sind die Reihen der Löslichkeiten und der Schmelzpunkte übereinstimmend.

Hierzu mag dem Referenten die folgende Bemerkung gestattet sein. Stellt man sich die Frage nach den Löslichkeiten zweier hylotroper Stoffe. z. B. zweier polymorpher Formen derselben Substanz, so weiss man, dass sie am Umwandlungspunkt identisch sein müssen. Eine leichte energetische Überlegung (die man z. B. auf das **Henry**sche Gesetz stützen kann) ergiebt, dass bei allen anderen Temperaturen die weniger beständige Form die grössere Löslichkeit aufweisen, und dass das Verhältnis der beiden Löslichkeiten unabhängig vom Lösungsmittel sein muss, vorausgesetzt, dass der Stoff in diesen stets die gleiche Molekulargrösse hat. Als ich neulich Prof. **van't Hoff** fragte, ob ein solcher Satz schon bekannt sei, zeigte er ihn mir in dem im Druck befindlichen zweiten Teil seiner Vorlesungen über physikalische Chemie. *W. O.*

---

15. **Molekulargewichte der Permanganate, Perchlorate und Perjodate in Lösung** von J. M. **Crofts** (Journ. Chem. Soc. 1898. 593—597). Wegen der geringen Löslichkeit der fraglichen Stoffe in Wasser bei dessen Gefrierpunkt wurde nach dem Verfahren von **Löwenherz** geschmolzenes Glaubersalz, d. h. die mit dem wasserfreien Salze oberhalb 31° im Gleichgewicht stehende Flüssigkeit benutzt (18, 70). Je nachdem das Natrium- oder das Kaliumsalz genommen wird, erhält man ganz verschiedene Erniedrigungen; denn während sich die Natriumsalze unverändert auflösen, setzen sich die Kaliumsalze mit dem Glaubersalz um, und das entstehende Kaliumsulfat erleidet eine Dissociation der ersten Stufe, so dass es wie zwei Molekeln wirkt. Deshalb stehen dann die Erniedrigungen durch ein- und durch zweiwertige Kaliumsalze in dem Verhältnis 2 : 3.

Bei der Untersuchung der genannten Salze ergaben sie sich sämtlich einwertig; auch stellten sich zwischen den Kalium- und den Natriumsalzen die erwarteten Unterschiede heraus. Damit sind auch die Ergebnisse bestätigt, welche über einige der untersuchten Salze nach der Methode des Verdünnungskoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit bereits erhalten worden sind. *W. O.*

---

16. **Die ultravioletten Absorptionsspektren einiger Kohlenstoffverbindungen mit ringförmig geschlossener Kette** von W. N. **Hartley** und J. J. **Dobbie** (Journ. Chem. Soc. 1898. 598—606). Während gemäss den früheren Messungen alle Abkömmlinge des Benzols, in welchen noch ein unveränderter Kern mit drei Doppelbindungen angenommen werden kann, charakteristische Absorptionsbanden im Ultraviolett zeigen, verschwinden diese bei allen Derivaten, in denen auch nur eine dieser Doppelbindung aufgehoben ist.

Um diesen Satz weiter zu prüfen, wurden die Absorptionsspektren der folgenden Stoffe in verschiedenen Schichtdicken photographiert: Furfuraldehyd, Furfuramid, Brenzschleimsäure, Furfuran, Diketohexamethylen, Pyrrol, Thiophen. In keinem dieser Fälle konnten ultraviolette Banden beobachtet werden; es bestätigt sich also, dass trotz der sonstigen Ähnlichkeit dieser Stoffe mit dem Benzol nur die besondere Kohlenstoffbindung, wie sie in diesem vorhanden ist, die ultraviolette Absorption ergiebt. *W. O.*

---

17. **Umkehrbare Zymohydrolyse** von A. C. Hill (Journ. Chem. Soc. 1898. 638—658). Dem Verf. ist es geglückt, einen Fall der mehrfach vergeblich gesuchten umkehrbaren Wirkung eines organischen Fermentes nachzuweisen. Er benutzte dazu ein im Malz vorkommendes Enzym, das zuerst von Bourquelot vermutet worden war und von anderen eingehender studiert worden ist, und welches Maltose in Glucose umwandelt. Die Darstellung dieser Zymase, die auf dem Umstande beruht, dass sie im trockenen Zustande bis 100° erhitzt werden kann, ohne zerstört zu werden, wird eingehend beschrieben; ebenso das analytische Verfahren, das auf die Reduktion der Fehlingschen Lösung und die Messung des Drehvermögens hinauskommt; in einzelnen Fällen wurden auch die Osazone dargestellt und gewogen. Die erhaltenen Ergebnisse sind:

Die Hydrolyse der Maltose durch das Enzym wird durch die Gegenwart von Glucose gehindert und bleibt unvollständig. Diese Wirkung steigt mit der Konzentration der Glucose.

Wird eine konzentrierte Lösung von Glucose mit dem Enzym behandelt, so nimmt das Drehvermögen zu und die optische Drehung ab; beides erfolgt parallel und in solchem gegenseitigen Verhältnis, wie es durch die Annahme gefordert wird, dass sich die Glucose in Maltose verwandelt.

Es stellt sich derselbe Gleichgewichtspunkt ein, ob man von Maltose oder Glucose ausgeht.

Die Gegenwart der synthetischen Maltose ergab sich auch aus der Bildung eines Osazons von den gleichen Eigenschaften, wie die des Maltosazons.

Zum Schlusse erörtert der Verf. die Bedeutung des Ergebnisses für die Auffassung der Vorgänge in der lebenden Zelle. Auch wenn man annimmt, dass das hier gefundene Verhalten allgemein ist, wird der Nachweis meist sehr schwierig sein, da meist das Verhältnis der beiden Konzentrationen zu ungünstig sein wird. Im vorliegenden Falle tritt das Gleichgewicht ein bei einem Verhältnis von etwa 1 Maltose auf 6 Glucose, und in anderen Fällen kann es noch weit grösser sein.

Im Falle der lebenden Zelle ist indessen eine sehr erhebliche Konzentration nicht notwendig, falls nur das entstehende Produkt in dem Masse fortgeschafft wird, als es entsteht; dies kann durch weitere Umwandlung oder die Bildung einer unlöslichen Verbindung geschehen. *W. O.*

---

18. **Bemerkungen über die Absorptionsbanden des Benzols** von W. N. Hartley und J. J. Dobbie (Journ. Chem. Soc. 1898. 695—697). Im Anschluss an eine vor Kurzem veröffentlichte (Ref. 16) Arbeit teilen die Verff. eine photographische Aufnahme des fraglichen ultravioletten Absorptionsspektrums mit und schliessen daran einige Bemerkungen und Berichtigungen. *W. O.*

---

19. Die Anwendung der Röntgenstrahlen-Photographie auf Legierungen von C. T. Heycock und F. H. Neville (Journ. Chem. Soc. 1898. 714—723). Die grosse Verschiedenheit in der Durchlässigkeit für X-Strahlen, welche Metalle von verschiedenem spezifischen Gewicht zeigen, macht es möglich, die in einer abgekühlten Schmelze nebeneinander liegenden Krystalle photographisch zur Anschauung zu bringen. Es wurden Legierungen Gold-Natrium, Gold-Aluminium, Kupfer-Aluminium und Silber-Aluminium angewendet. Die in Lichtdruck beigefügten sehr schönen Aufnahmen sind so fein, dass man sie mit der Lupe betrachten muss, um alle Einzelheiten wahrzunehmen. Die Eigentümlichkeiten, die sich dabei zeigen, können kaum ohne diese Bilder erörtert werden.

Von Interesse ist ferner die Anordnung, mittels deren eine sehr langsame Abkühlung der Legierungen, zur Erzielung möglichst grosser Krystalle, bewirkt wurde. Sie besteht darin, dass das Gas durch einen aufrechten Cylinder von Seidenstoff auf Drahtnetz treten muss. Durch langsam zufliessendes Quecksilber wird die Durchgangsfläche beständig verkleinert, und man hat in der Regelung des Quecksilberzuflusses ein Mittel, die Temperatur mit jeder beliebigen Langsamkeit fallen zu lassen. W. *O.*

---

20. Optisch aktive Oxypropionsäure von Th. Purdie und G. D. Lander (Journ. Chem. Soc. 1898. 862—878). Im Anschluss an zufällige Beobachtungen an anderen Stoffen ergab sich die Notwendigkeit, die Drehungsverhältnisse der alkylierten Oxypropionsäuren kennen zu lernen. Die Abhandlung enthält ausführliche Angaben über die Trennung der inaktiven Gemische in ihre Bestandteile durch die Salze aktiver Alkaloide und die Eigenschaften der erhaltenen aktiven Bestandteile. Einzelheiten müssen in der Abhandlung nachgesehen werden.

W. O.

---

21. Über die neu entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz von W. Ramsay (Ber. **31**, 3111—3122). Auch nachdem der Bericht über die neuen Gase (**26**, 564) unmittelbar nach deren Entdeckung den Lesern der Zeitschrift mitgeteilt worden ist, wird die eingehende Schilderung der Entdeckungsgeschichte dieser Stoffe, von denen einer mit der Überzeugung seines Vorhandenseins lange vergeblich, und schliesslich doch mit vollem Erfolg, gesucht worden ist, das lebhafteste Interesse erregen. Da dieses nur an der Abhandlung selbst befriedigt werden kann, so wird dieser Hinweis auf den Abdruck des in Berlin vor der chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages genügen. *W. O.*

---

22. Dichte und Molekulargewicht des Ozons von W. Städel (Ber. **31**, 3143—3145. 1898). Dasselbe von M. Gröger (ib. **31**, 3174—3176). Die beiden Autoren machen darauf aufmerksam, dass bei der Bestimmung von Ladenburg (**28**, 755) die petitio principii gemacht worden sei, dass ein Mol Ozon zwei Äquivalente Jod frei mache. Damit sei etwas vorausgesetzt worden, was erst bewiesen werden soll. *W. O.*

---

23. Zur Kenntniss des kolloidalen Silbers von A. Lottermoser und E. v. Meyer (Journ. f. prakt. Chemie **57**, 540—543, 1898). Die frühere Mitteilung (**26**, 368) wird dadurch ergänzt, dass auf die Zeit für die Fällung des kolloidalen

Silbers durch Säuren Rücksicht genommen wird: verdünnte Säuren fällen langsamer, als konzentriertere. Aus ihren Messungen schliessen die Verfasser, dass sich die zur Fällung erforderlichen Zeiten umgekehrt verhalten, wie die Konzentrationen der Silberlösungen. Dies ist indessen eine missverständliche Auffassung der Beobachtungen, denn aus den Versuchen geht einfach hervor, dass unabhängig von der vorhandenen Silbermenge die Fällung bei gleicher Konzentration der Säure in der Gesamtlösung in gleichen Zeiten erfolgt. Ein solches Ergebnis ist auch in der That zu erwarten, da das Silber als Kolloidstoff auf den Zustand der Lösung keinen Einfluss hat. *W. O.*

---

24. **Die Aufhebung der Koagulationsfähigkeit gewisser Eiweisskörper durch metallisches Silber** von H. Schadee van der Does (Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 351—353, 1898). Hühnereiweiss und Blutserum vom Kalbe erhalten durch Schütteln mit frischgefälltem metallischem Silber, die Eigenschaft, nicht mehr in der Hitze zu gerinnen. Das Eiweiss hat Silber aufgenommen, das sich beim Stehen am Licht durch Dunkelfärbung kenntlich macht und auch in der Asche leicht nachgwiesen werden kann; Eiweisslösungen, die mit Chlor- oder Schwefelsilber geschüttelt sind, bleiben gerinnbar.

Über die Form, in der das Silber im Eiweiss enthalten ist, hat der Verfasser keine Auskunft erhalten können (vermutlich handelt es sich um Silber, das in vorhandene Imidgruppen des Eiweisses eingetreten ist).

Schliesslich wird bemerkt, dass die Eiweisslösungen durch die Aufnahme des Silbers vollkommen sterilisiert worden sind. *W. O.*

---

25. **Die Bindungsweise des Schwefels im Eiweiss** von F. N. Schultz (Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 16 — 35, 1898). Durch Kochen in alkalischer Lösung bei Gegenwart von etwas metallischem Zink zum Ausschliessen des Luftsauerstoffs bildet sich aus Natriumsulfat, Natriumsulfit, Kaliummethylsulfat und Taurin gar kein Schwefelblei; Natriumthiosulfat giebt die Hälfte des Schwefels als Schwefelblei, ebenso Cystin. Sulfoharnstoff und Thioschwefelsäure geben allen Schwefel ab.

Man kann also durch derartige Versuche verschieden gebundenen Schwefel unterscheiden, und es wurde deshalb das Verfahren auf Eiweissstoffe angewendet.

Der abspaltbare Schwefel verhielt sich beim Serumalbumin zu dem gesamten wie 2 : 3. Beim Eieralbumin, Hämoglobin, Globin und Globulin war das Verhältnis 0·83 bis 0·95 : 2. *W. O.*

---

26. **Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie** von E. Fischer (Zeitschr. f. physiol. Chemie, 26, 60—87. 1898). In einer längeren Reihe einzelner Abhandlungen, die in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erschienen sind, hat der Verfasser, dem die Chemie der Zuckerarten bekanntlich eine sehr erhebliche Förderung verdankt, im Anschlusse an seine rein chemischen Untersuchungen auch viele Versuche über die Wirkung von Fermenten auf die verschiedenen Zuckerarten mitgeteilt. Diese sind nun in der vorliegenden Abhandlung übersichtlich zusammengestellt und mit theoretischen Betrachtungen versehen. Das Ergebnis lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Angreifbarkeit durch Enzyme

eine im höchsten Masse konstitutive Eigenschaft ist, so dass auch bei sehr ähnlichen Stoffen geringe Konstitutionsverschiedenheiten die grössten Unterschiede im Verhalten bedingen. Ähnliche, nur wegen der noch nicht möglichen Reindarstellung viel schwerer zu verfolgende konstitutive Unterschiede scheinen bei den Enzymen gleichfalls zu bestehen.

Es ist nicht möglich, von den erhaltenen Ergebnissen ein kurzes Bild zu geben, und der Leser, der sich über die bisherigen Erfolge unterrichten will, muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Nur mag vielleicht die Bemerkung gestattet sein, dass die beobachteten Thatsachen ihren Wert ganz unabhängig von den darangeschlossenen stereochemischen Betrachtungen behalten werden, zu deren ernsthafter Prüfung zur Zeit noch keine Möglichkeit besteht. *W. O.*

---

27. **Über kolloidales Quecksilber** von A. Lottermoser (Journ. f. prakt. Chemie **57**, 484—487, 1898). Mittels Reduktion von Merkuronitrat durch Stannonitrat, Aussalzen mit Ammoncitrat und Absaugen durch ein Thonfilter hat sich kolloidales Quecksilber herstellen lassen, welches sich nach dem Trocknen in Gestalt silberglänzender Stücke zeigt, die sich mit dunkelbrauner Farbe im Wasser auflösen. Bringt man das kolloidale Quecksilber mit verdünntem Chlorwasser zusammen, so erhält man Quecksilberchlorür in gleichfalls kolloidalem Zustande. Auf gleiche Weise kann man die Brom- und Jodverbindung gewinnen. Kolloidales Quecksilberjodid erscheint als eine tiefrote Lösung, die schnell alles Jodid absetzt. *W. O.*

---

28. **Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff** von Th. Curtius und J. Rissom (Journ. f. prakt. Chemie **58**, 216—309, 1898). Die Abhandlung enthält eine genaue Untersuchung der verschiedenen Salze der Stickstoffwasserstoffsäure. Die wässerige Säurelösung für deren Darstellung wurde meist durch Destillation des als Nebenprodukt bei der Darstellung des Stickstoffammoniums nach Curtius (Ber. **22**, 3341) erhaltenen Stickstoffbleies mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die wässerige Lösung ist für sich ziemlich haltbar, auch in der Hitze; beim Kochen mit starken Säuren zersetzt sie sich aber unter Gasentwickelung.

Das interessanteste der Salze ist das Stickstoffammonium. Es ist sehr flüchtig und explodiert leicht mit grosser Heftigkeit; doch gelang es, seine Dampfdichte zu bestimmen, die wie die der anderen Ammoniumsalze einen Zerfall in Ammoniak und Säure erkennen liess.

Die übrigen Salze ordnen sich bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse zwischen die Chloride und die Bromide ein. In wässeriger Lösung verhalten sie sich so, wie es nach der geringen Stärke der freien Säure (etwa wie Essigsäure) zu erwarten ist: bei den schwächeren Basen, insbesondere Thonerde und Eisenoxyd tritt starke Hydrolyse ein, so dass beim Versuch, das Aluminiumsalz durch Wechselzersetzung zu bilden, Thonerde gefällt wird. Der nicht dissociierte Teil des Eisensalzes ist wie bei der Essigsäure tief rot gefärbt; auch dieses Salz zerfällt schnell unter Abscheidung von Eisenoxyd.

Die Einzelheiten der krystallographischen Untersuchung, die keine besonders erwähnenswerten Verhältnisse hat erkennen lassen, mögen in der Abhandlung nachgesehen werden. *W. O.*

---

29. Über die Zersetzung der Triglyceride durch verdünnte Säuren von A. C. Geitel (Journ. f. prakt. Chemie 57, 113—131, 1898). Entsprechend der von anderer Seite bereits bearbeiteten Aufgabe der stufenweise verlaufenden Reaktion für den Fall zweier Stufen kann man sich die Frage nach dem Reaktionsverlauf bei drei Stufen stellen; eine solche Reaktion tritt z. B. beim Verseifen eines neutralen Glycerids ein. In der vorliegenden Abhandlung wird die Aufgabe angesetzt; die letzte Integration gelingt indessen nicht.

Um von der experimentellen Seite der Sache näher zu kommen, wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Acetine bestimmt. Der Reaktionsverlauf liess sich in keinem Falle vollständig durch die Gleichung erster Ordnung darstellen, obwohl dies namentlich im Falle des Monacetins zu erwarten gewesen wäre; noch stellte sich so viel heraus, dass die drei Geschwindigkeitskonstanten sehr nahe im Verhältnis 1:2:3 standen. Unter der Voraussetzung dieses Verhältnisses ist dann eine Tabelle berechnet worden, welche die im Verlauf einer Verseifung neben einander befindlichen Mengen von Mono-, Di- und Triacetin in den verschiedenen Stadien der Reaktion zu entnehmen gestatten. Macht man die ziemlich wahrscheinliche Voraussetzung, dass auch bei den anderen Glyceriden einbasischer Säuren sich die gleichen Verhältnisse zeigen werden, so gelangt man zu einer allgemeinen Übersicht des Verlaufes einer hydrolytischen Verseifung. Freilich ist hierbei noch die Voraussetzung gemacht, dass das Gebilde homogen ist und so während der Reaktion bleibt.

Es werden auf Grund dieser Theorie Methoden entwickelt, welche die Beurteilung des chemischen Zustandes derartiger Gemenge, wie sie in den natürlichen Fetten vorliegen, gestatten; hierauf kann verwiesen werden.

Zum Schlusse wendet sich der Verfasser gegen eine Stelle in dem Lehrbuche des Referenten, indem er auf die Notwendigkeit hinweist, bei den Reaktionen im heterogenen Gebilde darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Reaktion sich möglicherweise nicht unmittelbar vollzieht, nachdem der Stoff durch die Grenzfläche getreten ist. Dies ist unzweifelhaft richtig; doch hat es sich an der fraglichen Stelle ersichtlicherweise um die Aufstellung des einfachsten Grenzfalles gehandelt. Es würde zur Vollständigkeit noch der andere Grenzfall zuzufügen sein, dass die Lösungsgeschwindigkeit sehr gross ist im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit; dann wäre die Konzentration der hiervon abhängigen Stoffe konstant zu setzen. Zwischen beiden liegt der verwickelste, dass beide Geschwindigkeiten von gleicher Ordnung sind; dieser kann noch durch die Voraussetzung vereinfacht werden, dass in jedem Augenblicke die Konzentration in jeder Phase konstant ist (was man annähernd durch fleissiges Umrühren erreichen kann), oder dass sie durch Diffusion geregelt wird. Der letztere Fall, von dem einige einfache Beispiele bereits in der Lehre vom zeitlichen Ablauf der galvanischen Polarisation und ähnlicher Erscheinungen behandelt worden sind, bringt offenbar weitere sehr erhebliche mathematische Verwickelungen mit sich. *W. O.*

---

30. Über Homogenität von C. Viola (Zeitschr. f. Kryst. 29, 234—254, 1898). In der vorliegenden dritten (vergl. 24, 563 und 25, 754) Abhandlung über Homogenität beschäftigt sich der Verfasser mit der Frage der Entstehung eines Krystalls aus einer Lösung und der Löslichkeit der verschiedenen Flächen desselben. Er kommt auf seinem Wege gleichfalls zu dem Ergebnisse, dass die willkürlichen Flächen an einem krystallinischen Körper leichter löslich sein müssen, als die

Krystallflächen, und dass auch zwischen diesen Verschiedenheiten der Löslichkeit bestehen. Die Form, die der Krystall schliesslich annimmt, wenn er mit einer Lösung im Gleichgewicht ist, hängt ebensowohl von der Natur der Krystallsubstanz, wie von der der Lösung ab und kann im gegebenen Falle bestimmt werden, wenn die Löslichkeiten der möglichen Flächen bekannt sind. Die gewöhnliche Löslichkeit ist das Mittel aus den Löslichkeiten aller möglichen Krystallflächen, welche ihrerseits durch die Löslichkeiten von vier beliebig gegebenen Krystallflächen bestimmt sind. *W. O.*

---

31. Ein Mikrosklerometer zu Härtebestimmungen von T. A. Jaggar (Zeitschr. f. Kryst. **29**, 262—275, 1898). Der Apparat besteht aus einer kleinen Bohrmaschine mit sehr vollkommener mechanischer Einrichtung zum Messen der erbohrten Tiefen. Als Bohrer dient eine tetraedrische Diamantspitze, von deren Vollkommenheit man sich durch das Mikroskop überzeugt. Man bohrt zu einer bestimmten Tiefe; das Zählrad des Apparates giebt die Zahl der erforderlichen Drehungen an.

Auf diese Weise wurde für die Vertreter der Mohsschen Skala erhalten:

Korund	1000
Topas	152
Quarz	40
Orthoklas	25
Apatit	9·23
Fluorit	0·75
Calcit	0·26
Gips	0.04

Thatsächlich betrug die Zahl der Drehungen beim Korund 188808, und der Versuch dauerte neun Stunden. Bei den weicheren Krystallen bewirkte die Verschiedenheit der Härte mit der Orientierung Schwierigkeiten; so bohrte die etwas exzentrisch gestellte Spitze bei Calcit an der Stelle von Kreisen Ellipsen, die bei verschiedenen Versuchen gleiche Orientierung zeigten. *W. O.*

---

32. Über nicht-parallele Verknüpfung der Krystallpartikel von V. Goldschmidt (Zeitschr. f. Kryst. **29**, 361—385. 1898). In denselben Gedankenwegen, wie die früheren Veröffentlichungen (**26**, 181) bewegen sich auch die vorliegenden Erörterungen, in denen sich der Verfasser auf mechanischem Wege von den Vorgängen Rechenschaft zu geben sucht, welche bei „gestörter“ Ausbildung der Krystalle thätig sind. *W. O.*

---

33. Über eine zur Trennung von Mineralgemischen geeignete schwere Flüssigkeit von W. Muthmann (Zeitschr. f. Kryst. **30**, 73—74, 1898). Durch Einleiten von Acetylen in mit Eis gekühltes Brom erhält man in quantitativer Ausbeute Acetylentetrabromid vom spezifischen Gewichte 3·0, welches noch bei — 20° flüssig ist, gegen Mineralien indifferent ist, sich am Licht unverändert hält und sehr viel billiger ist, als Methylenjodid, das allerdings eine grössere Dichte (3·35) hat. *W. O.*

---

34. Einfluss der Entwässerungstemperatur auf die Verwitterungsflecke des Gipses von L. Sohncke (Zeitschr. f. Kryst. **30**, 1—8, 1898). In dieser aus dem Nachlasse des jüngst verstorbenen Gelehrten stammenden Arbeit wird gezeigt, dass die von Pape angegebenen ellipsoidischen Verwitterungsflecke sich nicht unter den gewöhnlichen Umständen erhalten lassen; vielmehr treten ungefähr rechteckige Flecken mit einer charakteristischen Streifung auf. Ändert man die Temperatur, so ändert sich gleichzeitig das Verhältnis der Seitenlängen der Rechtecke, indem zwischen 105° und 160° sich das Verhältnis von 1·180 durch 1 bis 0·637 verkleinert. Die Streifung liegt in der Richtung, welche durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. *W. O.*

---

35. Über sogenannte anomale Ätzfiguren an monoklinen Krystallen, insbesondere am Colemanit von H. Baumhauer (Zeitschr. f. Kryst. **30**, 97—117, 1898). Nachdem sich die Ätzfiguren als ein wichtiges, in manchen Fällen einziges Mittel bewährt haben, über die feineren Symmetrieverhältnisse der Krystalle genaueres zu erfahren, beginnen sich jetzt die Beobachtungen zu mehren, welche auf Widersprüche oder Unvollkommenheiten in der Deutung der Symmetrieeigenschaften der Krystalle auf Grund der Ätzerscheinungen hinweisen. In der vorliegenden Abhandlung findet sich eine Reihe derartiger Beobachtungen zusammengestellt, und der Verfasser hat eigene Untersuchungen an dem schön krystallisierenden Colemanit hinzugefügt. Nach seiner Krystallform und den optischen Eigenschaften ist dieses Mineral der holoedrischen Klasse des monoklinen Systems zuzuweisen; die Lage und Verteilung der Ätzfiguren (die sehr leicht durch ganz verdünnte Säuren entstehen) müsste man dagegen annehmen, dass es sich um Zwillinge des triklinen Systems handelt.

Der Verfasser ist der Meinung, dass dieser letzte Schluss nicht wahrscheinlich ist, und dass die Krystalle in der That holoedrisch monoklin sind. Die Gründe dafür liegen einerseits in der anomalen Ausbildung der unsymmetrischen Ätzfiguren, andererseits in dem Fehlen deutlicher Zwillingsgrenzen. Er meint vielmehr, dass mit den 32 möglichen Krystallklassen die thatsächlich vorhandenen Mannigfaltigkeiten noch nicht erschöpft sind, und dass feinere Strukturunterschiede sich in jenen Anomalien zur Geltung bringen.

Ferner erörtert der Verfasser die Ursachen, welche das Auftreten der einzelnen Ätzfigur gerade an ihrer Stelle bewirken, und schliesst, dass der Krystall nicht vollkommen homogen im krystallographischen Sinne sein kann, da sonst kein Grund für die Bevorzugung einer bestimmten Stelle angegeben werden kann. Hierzu beschreibt er folgenden aufklärenden Versuch.

„Zwei Platten, welche der rechten Hälfte des Krystalls entnommen und dicht benachbart waren, d. h., bei welchen die Fläche $(0\bar{1}0)$ der einen im Krystalle an die Fläche (010) der anderen stiess, wurden mit verdünnter Salzsäure geätzt und lieferten sehr gut ausgebildete, meist unsymmetrische Eindrücke. Sie wurden dann so auf dasselbe Objektglas aufgeklebt, dass jene beiden Flächen dicht neben einander liegen und sich in den Kanten $(0\bar{1}0):(\bar{1}10)$ der ersten und $(010):(\bar{1}10)$ der zweiten Platte berühren, resp. so, dass die genannten Kanten parallel, die Flächen (001) der Platten aber entgegengesetzt gerichtet sind. Man bemerkt nun alsbald, dass die Verteilung der Ätzfiguren der einen Platte das vollkommene Spiegelbild derjenigen auf der anderen Platte ist; fast Punkt für Punkt lässt sich diese Übereinstimmung verfolgen .... Hierdurch ist erwiesen, dass die Krystalle

nicht homogen in dem Sinne sind, dass sie überall einem in gleicher Richtung und mit gleicher Stärke wirkenden chemischen Angriffe den gleichen Widerstand entgegensetzen; im Gegenteil giebt es darin zahlreiche unregelmässig verteilte Punkte, wo dieser Widerstand geringer ist, als in der Umgebung, wie sich in der Bildung der Ätzeindrücke zu erkennen giebt; andererseits besitzt der Krystall an diesen Stellen doch eine gesetzmässige Struktur, welche sich in der Form der Ätzfiguren ausprägt."

Hierzu weist H. Vater (a. a. O. S. 301) auf die sehr häufig vorkommenden fremden Einschlüsse in Krystallen hin, welche ganz wohl ein abweichendes chemisches Verhalten an den Stellen, wo sie sich befinden, verursachen können. Insbesondere könnten die „schlauchförmigen Fortsätze", die sich gerade an anomalen Ätzfiguren zeigen, durch Herauslösen solcher Einschlüsse an Stellen, wo sie sich besonders angehäuft haben, entstehen.

(Es wäre noch weiter zu erwägen, ob nicht, wenigstens in einzelnen Fällen, auch die Form der anomalen Ätzfiguren nur als Matrize der herausgelösten Einschlüsse aufgefasst werden dürfte. Dass diese durch die Symmetrie des Mutterkrystalls zwar allgemein orientiert sind, in ihren eigenen Symmetrieeigenschaften aber von diesem unabhängig sind, würde sich auf diese Weise unmittelbar verstehen lassen.) *W. O.*

---

36. Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. VI. Schwellenwert und Höhenwert der Lösungsgenossen bei ihrem Einflusse auf die Krystallisation von H. Vater (Zeitschr. f. Kryst. **30**, 295—298, 1898). Da die in den Mutterlaugen befindlichen fremden Stoffe ihren Einfluss auf die Krystallform nicht bei jeder Konzentration ausüben, sondern erst von einem geringsten Werte aufwärts und über einen bestimmten Betrag weg diesen Einfluss nicht mehr steigern, so wird vorgeschlagen, die in der Psychologie üblichen Begriffe des Schwellenwertes und des Höhenwertes auch für diese krystallographischen Erscheinungen zu verwenden. Der Verfasser beabsichtigt, derartige Fragen systematisch zu untersuchen, und zieht verständiger Weise vor, die Ergebnisse dieser Arbeiten abzuwarten, bevor er sich in Erörterungen über die hier möglichen Beziehungen einlässt. *W. O.*

---

37. Beitrag zur Kenntnis der Umsetzungen zwischen Calciumbikarbonat und Alkalisulfat, sowie über die Bildung der Alkalikarbonate in der Natur von H. Vater (Zeitschr. f. Kryst. **30**, 373—386, 1898). Nach einer eingehenden Erörterung der älteren Versuche über den Gegenstand, die von Hilgard und Tanatar in Rücksicht auf die Bildung der natürlichen Soda angestellt worden sind, berichtet der Verfasser über seine eigenen Versuche, die in der Hauptsache mit denen der Genannten übereinstimmen. An neuen Erscheinungen ist zu erwähnen, dass bei bestimmten Konzentrationen aus Lösungen, die Kaliumsulfat enthalten, sich das Doppelsalz mit Calciumsulfat ausscheidet. Bei Gegenwart von überschüssigem festen Calciumkarbonat bildet sich Gips, wenn die Lösung mehr als 0·4‰ Alkalisulfat enthält. *W. O.*

---

38. Über Racemie und Pseudoracemie von F. St. Kipping und W. J. Pope (Zeitschr. für. Krystall. **30**, 443—471. 1898). Unter Annahme der Definition von Walden, nach welcher als racemische Form eine solche inaktive Form ange-

sehen wird, deren Krystallform und Dichte andere Werte hat, als die der aktiven Formen, betonen die Verfasser, dass es Fälle giebt, in denen diese Definition im Stiche lässt. Sie beschreiben insbesondere eine Anzahl von Abkömmlingen des Kampfers, bei denen wahrscheinlich Racemie vorliegt, wo aber die racemische Form sich der aktiven in hohem Masse ähnlich erweist. Sie kennzeichnen solche Fälle als pseudoracemische, und geben für solche die folgende Definition.

„Wir nennen pseudoracemisch eine Substanz, welche aus einer Verwachsung gleicher oder annähernd gleicher Teile zweier einander enantiomorpher Komponenten besteht, von denen jeder seinen charakteristischen Typus der Krystallstruktur bewahrt, jedoch so mit dem anderen verwachsen ist, dass sie ein Krystallindividuum von nicht homogener Struktur bilden. Eine feste racemische Verbindung andererseits lässt sich definieren als eine krystallisierte Substanz von homogener Struktur, die zwei zu einander enantiomorphe Isomeren in gleichem Verhältnis enthält".

W. O.

---

39. Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. VII. Der Einfluss des Calciumsulfats, Kaliumsulfats und Natriumsulfats von H. Vater (Zeitschr. f. Kryst. **30**, 484—508. 1898). Die vorliegende Arbeit bildet einen vorläufigen Abschluss der Untersuchungen des Verf., über welche hier mehrfach berichtet worden ist. Sie hat ergeben, dass von den hinzugesetzten Salzen nur die Schwefelsäureionen auf die Gestalt der entstehenden Krystalle von Einfluss sind. Die Art dieses Einflusses schildert der Verf. wie folgt.

Das Calciumkarbonat scheidet sich aus kohlensaurer Lösung in Gegenwart von Calciumsulfat, Kaliumsulfat und Natriumsulfat als einzigen hinzugefügten Lösungsgenossen bei Zimmertemperatur ausschliesslich als Kalkspat aus. Bei genügend langsamer Krystallisation gilt folgendes: In Calciumbikarbonatlösungen mit einem Sulfatgehalte, welcher unter dem Schwellenwerte bleibt, bildet der Kalkspat ebenso wie in zusatzfreien Calciumbikarbonatlösungen reine Grundrhomboëder. Der Schwellenwert liegt bei den genannten drei Sulfaten in gleicher Weise zwischen den Gehalten von 0·00025 und 0·0005 Mol im Liter. Bei der letzteren Konzentration entstehen neben reinen Grundrhomboëdern auch solche, an deren Randecken ein steiles negatives Rhomboëder in geringer Flächengrösse auftritt. Mit steigender Konzentration nimmt die Flächenausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboëders stetig zu. Bei etwa 0·0025 Mol werden beide Formen flächengleich. Mit wiederum fortgesetzter Steigerung des Gehaltes der Lösung an einem der drei Sulfate nimmt die Ausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboëders noch mehr zu. Bei fernerer Steigerung des Kaliumsulfatgehaltes über 0·0152 Mol hinaus tritt zwischen 0·05 und 0·125 Mol zu den vorher vorhandenen Formen noch das basische Pinakoïd hinzu. Dann verschwindet allmählich das Grundrhomboëder, und es bildet sich bei 0·5 Mol Kaliumsulfat ausschliesslich die Kombination eines steilen negativen Rhomboëders mit dem basischen Pinakoïde. Ob diese Form einer Einwirkungshöhe entspricht, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, da teils die Beschaffenheit, teils die Kleinheit der Krystalle die genaue Bestimmung der steilen negativen Rhomboëder unmöglich machten. Das Natriumsulfat bewirkt bei einer Steigerung des Gehaltes der Lösung über den der gesättigten Gipslösung entsprechenden hinaus, dass die steilen negativen Rhomboëder zunächst prismenähnlich werden. Zwischen 0·125 und 0·25 Mol er-

reicht der Gehalt der Natriumsulfatlösungen einen ausgesprochenen Höhenwert. Bei denselben geht das steile negative Rhomboëder in das Prisma erster Ordnung über, und die so entstandene Kombination ändert sich bei fernerer Steigerung der Konzentration bis auf 1 Mol und bis zur Sättigung nicht mehr. *W. O.*

---

40. Über feste Lösungen von G. Bodländer (N. Jahrb. f. Mineral., Beilageband 12, 52—144. 1898). Die Abhandlung enthält eine Diskussion der bisherigen Untersuchungen über feste Lösungen, die zu dem Ergebnisse führt, dass die Lösungsgesetze bei solchen im allgemeinen keine Geltung haben, insbesondere nicht bei isomorphen Gemengen. Sie scheinen nur bei gewissen anomalen Mischungen zu gelten, und die Theorie der isomorphen Mischungen muss auf einem anderen Boden aufgebaut werden.

In der Einleitung wird der Begriff der Lösung definiert, wobei durch eine ganz unnötige Einschränkung die Gasgemische ausgeschlossen werden. Da solche durch stetige Übergänge mit den vom Verf. anerkannten Lösungen verbunden sind, so hätte es schon die wissenschaftliche Ökonomie erfordert, sie einzubegreifen. Ein Weg dazu, der auch dem Verf. gangbar erscheinen möchte, ist die Thatsache, dass auch die Entmischung einer Lösung eines Gases in einem anderen eine Arbeitsleistung erfordert.

Die Abhandlung beginnt mit einer Umgrenzung des Begriffes der festen Lösungen; dass auch die Adsorptionen hineingerechnet werden, erfordert noch eine eingehendere Rechtfertigung, da es sich bei diesen um Äusserungen der Oberflächenenergie handelt, deren Beteiligung bei den eigentlichen Lösungen zunächst nur hypothetisch ist. Von den Lösungen scheinen sich die Adsorptionen dadurch zu unterscheiden, dass bei ihnen die Proportionalität zwischen der Konzentration der Lösung und der adsorbierten Menge, wenn überhaupt, so nur innerhalb der engsten Grenzen besteht. Ein fundamentaler Unterschied ist ja ausserdem der Umstand, dass die aufgenommenen Mengen nicht dem Gewichte des adsorbierenden Stoffes, sondern seiner Oberfläche proportional sind. Wohl aber stehen die Adsorptionen durch das Zwischenglied der Aufschlämmungen mit den kolloiden Lösungen in Beziehung.

Nachdem darauf hingewiesen worden ist, dass die bisher versuchten Molekulargewichtsbestimmungen an festen Lösungen nur etwas über die Molekulargrösse des gelösten Stoffes in diesem Zustande, und nichts über die des Stoffes im reinen Zustande aussagen, wird das Bestehen eines osmotischen Druckes im Falle der isomorphen Mischungen überhaupt in Zweifel gezogen. Als Gegenbeweis dient die Thatsache, dass uralte Krystalle scharf gegeneinander abgegrenzte Schichten und sonstige Strukturverschiedenheiten aufweisen, ohne dass sich diese im Laufe der Zeit ausgeglichen hätten. Noch schlagender scheint die folgende Überlegung. Von Küster ist gefunden worden, dass der Schmelzpunkt isomorpher Gemische linear zwischen denen der Bestandteile verläuft (5, 601; 8, 577). Nimmt man nun an, dass für isomorphe Gemische die Lösungsgesetze gelten, so würde für den einfachsten Fall, dass der Teilungskoëffizient in beiden Zuständen, dem festen und dem flüssigen, gleich ist, folgen, dass in beiden auch die Dampfdruckverminderung gleich ist. Dies würde aber, da der Schmelzpunkt durch die Gleichheit der beiden Dampfdrucke gekennzeichnet ist, bewirken, dass der Schmelzpunkt sich überhaupt nicht ändert, wie man leicht erkennt, wenn man die bekannte

Konstruktion des Schmelzpunktes aus den Dampfdruckkurven der Lösungen im festen und im flüssigen Zustande ausführt.

Demnach ist es nicht möglich, dass der Dampfdruck eines Stoffes im isomorphen Gemische nach den Lösungsgesetzen vermindert wird, wie sich auch bei der eingehenden Diskussion der sonst möglichen Fälle ergiebt. Auch die entsprechende Verminderung der Löslichkeit geht aus den bekannten Daten nicht hervor.

Auf die eingehende Kritik, die der Verf. den übrigen Versuchen, das Molekulargewicht fester Stoffe zu bestimmen, angedeihen lässt, kann nicht näher eingegangen werden; sie führt ihn fast überall zu negativen Ergebnissen. Jedenfalls kommt der Abhandlung das Verdienst zu, auf wesentliche Unterschiede zwischen Erscheinungen hingewiesen zu haben, die man, weil man sie vorläufig mit demselben Namen bezeichnet hatte, auch als den gleichen Gesetzen unterworfen ansah.

W. O.

---

41. Studien über die elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen von L. Glaser (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 355ff. 1898). Im Anschlusse an die vom Ref. gegebene und von Smale (**14**, 577) durchgeführte Theorie der Gasketten macht der Verf. zunächst darauf aufmerksam, dass die elektromotorische Kraft einer Sauerstoff-Wasserstoff-Kette von der Konzentration des Elektrolyts insofern abhängig sei, als zu dem Werte, welcher der Bildung des flüssigen Wassers entspricht, sich noch der addiert, der von der Überführung des gebildeten Wassers aus dem reinen Zustande in den der Lösung herrührt, und der ersichtlicherweise dem Logarithmus des Verhältnisses der beiden Dampfdrucke proportional ist.

Aus einer Wiederholung der Versuche von Smale unter etwas geänderten Umständen ergab sich zunächst eine vollständige Übereinstimmung der beiderseits gemessenen Werte für die Sauerstoff-Wasserstoff-Kette, 1·080 Volt. Kapazitätsmessungen der Kette bestätigten, dass die Erneuerung der Gasbeladung sehr langsam erfolgt, und die Kette daher nur ganz geringe Ströme liefern kann. Der Temperaturkoëffizient ist, gleichfalls in Übereinstimmung mit Smale, 0·00143.

Die theoretisch vorausgesehene Steigerung der elektromotorischen Kraft der Kette mit der Konzentration des Elektrolyts konnte bestätigt werden; auch wurde eine der theoretischen angenäherte Zahl gemessen. Indessen stellt sich die elektromotorische Kraft bei der angewendeten konzentrierten Natronlösung so langsam ein, dass sich der Verf. mit einer mehr qualitativen Bestätigung begnügte.

Versuche, andere Lösungsmittel anzuwenden, hatten keinen Erfolg, da keine Flüssigkeit gefunden wurde, die nicht chemische Veränderungen durch den Sauerstoff oder den Wasserstoff in Berührung mit den platinierten Elektroden erfahren hätte.

Wasserstoffhyperoxyd an der Sauerstoffelektrode bewirkt ein schnelleres Einstellen der elektromotorischen Kraft, wenn es stark verdünnt angewendet wird. In konzentrierterer Lösung wird dagegen das Potential bedeutend herabgesetzt; die Kraft der Gaskette fällt auf 0·757 Volt und erhebt sich beim Durchleiten von Sauerstoff auf 0·824.

Weiter wurden die Messungen von Le Blanc über den Zersetzungspunkt verschiedener Lösungen wiederholt, wobei sich der bei 1·08 Volt gelegene Punkt wieder ergab. Dieser Punkt tritt bei der Anwendung einer kleinen Wasserstoffelektrode gegen eine grosse Sauerstoffelektrode mit besonderer Schärfe auf, wenn

der Elektrolyt eine Säure ist, lässt sich aber unter diesen Umständen mit einer basischen Lösung kaum beobachten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass in dem letzteren Elektrolyt die Konzentration der Wasserstoffionen, die den an der Elektrode auftretenden Wasserstoff zu liefern haben, ausserordentlich klein ist, und wird zu einer allgemeinen Regel erweitert, dass nur solche Lösungen, die ein Ion reichlich enthalten, dessen Zersetzungspunkt scharf liefern.

Das Ansteigen der elektromotorischen Kraft bei konzentrierten Lösungen (s. o.) wurde auch mit Hilfe des Zersetzungspunktes nachgewiesen.

Wird nun eine grosse mit Sauerstoff beladene Elektrode gegen eine kleine geschaltet und der Strom so durchgeleitet, dass an der kleinen Elektrode Sauerstoff auftritt, so sollte man bei dem kleinsten Werte der angewandten elektromotorischen Kraft bereits einen entsprechenden Strom erwarten. Ein solcher tritt aber nur in sehr geringem Grade auf, und bei 0·59 Volt tritt plötzlich eine bedeutende Steigerung der Stromstärke ein. Diese Erscheinung ist bei Basen viel deutlicher, als bei sauren Lösungen, und deutet daher auf die Bethätigung eines Ions hin, welches in ersteren viel reichlicher vorhanden ist. Der Verf. ist daher der Meinung, dass dieser Punkt der ist, an welchem das Hydroxyl der Lösungen entladen wird, während die schwache Anfangsentladung von den zweiwertigen Sauerstoffionen herrührte, welche als Dissociationsprodukt der zweiten Stufe des Wassers in allen wässerigen Lösungen angenommen werden müssen. Zur „flotten“ Elektrolyse, welche gemäss den zahlreichen älteren Beobachtungen 1·6 bis 1·7 Volt erfordert, ist also dem Potential der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette noch das Potential Sauerstoffionen-Hydroxylionen zuzufügen, welches letztere nach den Zersetzungsversuchen auf 0·59 gesetzt wird. Dabei sind beide Potentiale natürlich für die Konzentrationen zu nehmen, wie sie die betreffenden Ionen in der Lösung haben.

(Dem Ref. scheint dieser Schluss theoretischen Bedenken zu unterliegen. Da die Sauerstoff- und die Hydroxylionen sich im chemischen Gleichgewichte befinden, und die Elektrolyse der beiden zu dem gleichen Endergebnis, der Ausscheidung von Sauerstoffgas, führt, so würde es ein Perpetuum mobile der zweiten Art ermöglichen, wenn für zwei Vorgänge mit gleichem Anfangs- und Endpunkte verschiedene Arbeitsbeträge bethätigt würden[1]). Die Verschiedenheit kann also nur von nichtumkehrbaren Bestandteilen der vorkommenden Prozesse herrühren. Versucht man, dies etwa durch die Annahme zu leisten, dass die gegenseitige Umwandlung der Hydroxylionen in Sauerstoffionen und Wasser nur verhältnismässig langsam erfolgt, so gelangt man auf Schwierigkeiten, die der Referent zu heben nicht unternimmt.

Ein letzter Teil der Arbeit bezieht sich auf die Entladungspotentiale basischer Lösungen. Auch hier liessen sich neben dem dem Wasserstoff zugehörigen Punkte andere, höher liegende, auffinden, die mit steigender Konzentration niedriger wurden. So liegt er für 0·0125-normales Kali bei 1·46 Volt, für zehnfach normales bei 1·32 Volt. Auch diese Punkte werden der Entladung eines anderen Ions, hier des Kaliumions, zugeschrieben. Eine theoretische Berechnung ergiebt allerdings keine Übereinstimmung; der Einfluss der Verdünnung müsste viel grösser sein, als er thatsächlich ist. Ebenso ist der Verf. im Zweifel darüber, was aus den entladenen Kaliumionen wird.

[1]) Die gleiche Auffassung ist mir unabhängig von R. Luther ausgesprochen worden.

Versuche mit den Lösungen anderer Basen ergaben ähnliche Zahlen; bei den schwerlöslichen nähern sie sich sehr dem Zersetzungspunkt des Wassers, und der Verf. weist deshalb darauf hin, dass in gewissen Fällen die Schwerlöslichkeit eines Hydroxyds ein Hindernis für die Abscheidung der entsprechenden Metalle aus seiner wässerigen Lösung sein kann. *W. O.*

---

42. Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen von H. Bischoff und F. Förster (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 464—470. 1898). Veranlasst durch eine kurze Angabe von Oettel, dass sich bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen viel bessere Ausbeuten von Chlorat ergeben, als beim Chlorkalium, haben die Verfasser einige Versuche angestellt, welche diese Angabe bestätigten. Zur Aufklärung des Unterschiedes wurde Chlorbaryum elektrolysiert: es verhielt sich wie Chlorkalium. Die Ursache wurde darin gefunden, dass vermöge der Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxyds die Lösung nur wenig Hydroxylionen enthält, und deshalb nur ein kleiner Teil des Stromes von diesen geleitet, und der Chloratbildung entzogen wird. Andererseits bildet der abgeschiedene Kalk eine Scheidewand zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt, durch welche die schädliche Reduktionswirkung der Anode auf die Oxydationsprodukte des Chlors hintangehalten wird. Unter Umständen findet eine erhebliche Hydrolyse des gebildeten Hypochlorits statt; es entweicht Unterchlorigsäureanhydrid. In diesem Teil ist die unterchlorige Säure nicht Elektrolyt und somit gleichfalls einer weiteren Einwirkung des Stromes entzogen. Temperatursteigerung wirkt günstig auf die Ausbeute. *W. O.*

---

43. Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen von F. Oettel (Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 1—5. 1898). Den vorstehenden Mitteilungen werden einige Bemerkungen zugefügt, die zunächst die Resultate von Bischoff und Förster bestätigen. Das Ergebnis der Elektrolyse erweist ferner sich in hohem Masse abhängig von dem Zustande, in dem sich der Kalk auszuscheiden beginnt, und seine gute Ausbeute wird nur erhalten, wenn sich ein charakteristischer dünner Hauch von Kalk auf der Kathode ausbildet, und nicht dicke Krusten erscheinen, die sich nicht lösen und Chlorverlust verursachen. (Es scheint, als gäbe es eine unstabile, vielleicht amorphe Form des Kalks, die gut ist, die aber verschwinden muss, wenn sich die unwirksame, stabile bildet. Ein Mittel gegen diese, nachdem sie einmal da ist, wäre die sorgfältige Beseitigung aller derartiger Keime durch Abwaschen mit Säure.)

Eine andere Störung ist die katalytische Zersetzung durch Spuren von Kupferoxyd. Diese verursachen einen Zerfall des Hypochlorits unter Entwickelung von Sauerstoff. Schwächer wirkt Eisenoxyd, noch schwächer Bleihyperoxyd.

Im allgemeinen nimmt der Verfasser an, dass bei der Chloratbildung eine direkte Entstehung und eine indirekte über das Hypochlorit neben einander verlaufen. *W. O.*

---

44. Über die Elektrolyse der Alkalichloride von H. Wohlwill (Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 52—76. 1898). Der Verfasser hat das verwickelte Problem, an dessen vollständige Lösung voraussichtlich noch manche Arbeit zu wenden sein wird, durch die Beobachtung der an den Elektroden auftretenden Spannungen

nach Art der Polarisationsstudien von Le Blanc aufzuklären versucht. Auf die Schilderung der einzelnen Versuche, die ziemlich mannigfaltige Erscheinungen ergaben, muss verzichtet werden; die Gesamtergebnisse werden folgendergestalt zusammengefasst.

Es findet bei einer Spannung der Anode gegen eine Wasserstoffelektrode von mindestens 1·2 Volt an eine Bildung von Hypochlorit statt. Die Reaktion verläuft bei kleinen Spannungen von 1·2 bis 1·3 Volt annähernd quantitativ, vermutlich nach der Gleichung: $Cl' + O'' (++) = ClO'$,
wo die (++) bedeuten, dass eine entsprechende Menge positiver Elektrizität zuzuführen ist.

Bei Spannungen oberhalb 2·1 Volt tritt die Hypochloritbildung in verstärktem Masse ein. Sie beruht auf einer sekundären chemischen Wirkung des abgeschiedenen Chlors auf das Alkali.

Das Chlorat entsteht durch eine nur durch Zuführung positiver Elektrizität ermöglichte Ionenreaktion. Es entsteht nicht durch Vereinigung von *Cl*- und *OH*-Ionen, sondern aus vorher gebildeten *ClO*-Ionen, vermutlich nach der Reaktionsgleichung: $2\,ClO' + OH' (++) = HClO_3 + Cl'$.

Was diese letzten Schlüsse des Verfassers betrifft, so muss der Referent bekennen, dass ihn die Betrachtungen nicht überzeugt haben. *W. O.*

---

45. **Bemerkung über das Prinzip der grössten Arbeit** von D. Tommasi (Bull. Soc. Chim. 439—441. 1898). Es wird auf zahlreiche Fälle hingewiesen, in denen bei der Elektrolyse nicht diejenigen Reaktionen erfolgen, welche die grösste Wärmeentwickelung geben würden, sondern ganz andere. So wird aus einem Gemisch von 2 Molen Silber- und 87 Molen Kupfernitrat eine Legierung aus gleichen Äquivalenten Silber und Kupfer niedergeschlagen, während die Wärmetönung sehr verschieden und vom Mengenverhältnis unabhängig ist. Ferner werden Chlorate zwischen den Elektroden nicht etwa an der Kathode reduziert, sondern an der Anode zu Perchloraten oxydiert. Wasserstoffhyperoxyd wird an der Kathode nicht reduziert, sondern es entwickelt sich Wasserstoff. Wird der Flüssigkeit etwas Kupfersulfat zugesetzt, so scheidet sich metallisches Kupfer trotz der Gegenwart des Oxydationsmittels, Wasserstoffhyperoxyd, aus. Es wird daher folgende Regel ausgesprochen:

Wird ein Stoff zwei verschiedenen chemischen Einflüssen ausgesetzt, so wird die Reaktion, welche die meiste Wärme entwickelt, vorwiegend stattfinden, vorausgesetzt, dass sie beginnen kann.

Von zwei chemischen Vorgängen wird der, welcher die geringste Wärmemenge zum Anfangen braucht, vorwiegender folgen, selbst wenn er weniger Wärme entwickelt, als der andere.

Beide Sätze werden in einen der „kleinsten Arbeit" zusammengefasst, welcher lautet:

Diejenige chemische Reaktion, welche die geringste Energiemenge braucht, um anzufangen, wird stets vorwiegend stattfinden, welches auch weiterhin die Wärmemenge sein mag, welche die Reaktion entwickelt oder absorbiert, nachdem sie einmal begonnen hat.

Diese Formulierungen sind charakteristisch für gewisse irrtümliche Auffassungen, die aus den gewöhnlichen Vorstellungen der Chemiker noch nicht voll-

ständig ausgerottet zu sein scheinen. Zunächst liegt kein Grund für die Annahme vor, dass chemische Reaktionen im allgemeinen einer Arbeit oder Energie bedürfen, um in Gang gebracht zu werden. Warum das Feuer in einem Ofen oder der Ablauf einer Knallgasexplosion erst in Gang gebracht werden muss, ist im Hinblick auf den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bekannt, als dass es besonders auseinandergesetzt werden müsste; es ist aber durchaus irreführend, dies als den allgemeinen Typus der chemischen Reaktionen anzusehen. Im übrigen aber ist die Frage nach der vorwiegenden Reaktion in erster Linie eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese aber ist durch die Differenz der (freien, nicht der gesamten) Energien keineswegs eindeutig bestimmt, sondern von der ganzen Mannigfaltigkeit der Ursachen ausserdem beeinflusst, welche man als katalytische zusammenfasst. *W. O.*

---

46. Die Entwickelung der Theorie der elektrolytischen Dissociation und einige ihrer Anwendungen auf Chemie, Physik und Biologie von H. C. Jones (J. Hopkins Hospital Bull. Nr. 87, Juni 1898). In einem vor Medizinern gehaltenen Vortrage setzt der Verfasser zunächst die Grundlagen der osmotischen Theorie auseinander und schildert dann einige ihrer physiologischen und biologischen Anwendungen. Bei dem grossen Interesse, das gerade den letzteren zukommt, und wegen des erheblichen Einflusses, der sich für die allgemeine Chemie nach dieser Richtung voraussehen lässt, ist ein solcher Hinweis besonders nützlich. *W. O.*

---

47. Über die Entstehung der Spitzenentladung von E. Warburg (Sitzungsbericht Berl. Akad. 236—242. 1898). Während sich vor der zwischen Kugeln erfolgenden Verzögerungserscheinungen gezeigt hatten (**24**, 177), so ergab sich, dass bei einer Entladung einer Spitze gegen eine grosse Fläche solche Verzögerungen in nachweisbarem Betrage nicht eintraten. Die Luft erlangt schon 0·007 Sek. nach dem Anlegen des Potentials an die Spitze das endgültige Leitvermögen. Und zwar scheint es, wenn dies auch nicht entscheidend bewiesen werden konnte, dass in dieser Zeit die ganze an der Leitung beteiligte Luft zwischen der Spitze und der Fläche leitend geworden ist, und dass daher die Elektrizität wesentlich durch Leitung und nicht durch Konvektion befördert wird. Der elektrische Wind wäre dann eine sekundäre Erscheinung. *W. O.*

---

48. Bestimmung der Magnetisierungszahlen von Flüssigkeiten und deren Änderung mit der Temperatur von G. Jäger und St. Meyer (Wien. Ak. Ber. **107**, Jan. 1898). In einer früheren Mitteilung (**26**, 366) hatten die Verfasser das Verhältnis der Atommagnetismen von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in ihren Salzen im Verhältnis 2 : 4 : 5 : 6 stehend gefunden, und deshalb vermutet, dass sich das Chrom in diese Reihe mit 3 werde einschalten lassen. Eine entsprechende Untersuchung ergab, dass dies nicht der Fall war; dem Chrom kommt etwa die Stelle 3·5 zu. Dagegen besitzt das Eisen in den Ferrosalzen gerade den relativen Wert 3.

(Der seinerzeit erhobene Einwand, dass die Beziehung sich wegen der Verschiedenheit der Temperaturkoëffizienten für jede Temperatur anders herausstellen

müsse, und daher zufällig ist, findet sich bestätigt, denn die Koëffizienten sind sehr verschieden, und werden sogar in einem Falle mit steigender Konzentration grösser, im anderen kleiner, obwohl es sich in beiden Fällen um Chromsalze handelt. *W. O.*

---

49. Die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen der Sulfate von Praseodym und Neodym von H. C. Jones und H. M. Reese (Amer. Chem. Journ. **20**, 606 bis 607. 1898). Die Herstellung der reinen Sulfate zum Zwecke von Atomgewichtsbestimmungen (28, 742) hat den Anlass gegeben, auch die elektrischen Leitfähigkeiten zu messen. Die nachstehenden Zahlen beziehen sich vermutlich auf die Temperatur von 25°, obwohl dies nicht unmittelbar angegeben ist, und bedeuten molekulare Leitfähigkeiten.

Praseodymsulfat		Neodymsulfat	
v	μ	v	μ
14·71	98·33	25·33	115·03
29·42	117·43	50·65	137·65
58·84	141·42	101·31	166·35
117·68	169·47	202·61	197·91
294·2	217·83	506·5	255·43
588·4	262·65	1013·0	303·45
1176·8	317·10	2026·0	366·0
1471·0	331·43	2532·6	382·9
2942·0	403·37	5065·2	462·5
5884·0	482·61		

W. O.

---

50. Über die Konstanz von Normalwiderständen aus Manganin von W. Jäger und St. Lindeck (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1898, 97—106). Beim Vergleich von Normalwiderständen aus Manganin mit den in der Reichsanstalt aufbewahrten Urnormalen, sowie mit zugeschmolzenen Quecksilberkopien derselben stellten sich die gleichzeitig hergestellten und künstlich gealterten Manganinwiderstände als in höherem Masse konstant heraus, als selbst die Quecksilberkopien. Die Änderungen, die jetzt über fünf Jahre verfolgt worden sind, beschränken sich auf wenige Hunderttausendstel. Auch Widerstände kleinen Betrages, welche oft mit starken Strömen beansprucht worden waren, hatten sich auffallend konstant gehalten. Nur bei Widerständen aus sehr dünnem Draht (welcher hart gezogen werden muss und nicht ausgeglüht zu werden pflegt) wird eine etwas grössere Veränderlichkeit beobachtet; durch ein passend geändertes Alterungsverfahren hofft man, auch hier die gleiche Konstanz zu erreichen.

W. O.

---

51. Die Thätigkeit der physikalisch-technischen Reichsanstalt in der Zeit vom 1. Febr. 1897 bis 31. Jan. 1898 (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1898, 138 bis 151 und 181—191). Da über die einzelnen Arbeiten der Reichsanstalt, soweit sie von Interesse für die allgemeine Chemie sind, im einzelnen berichtet wird, so sei auf die an der angegebenen Stelle mitgeteilten Übersicht der reichen und nutzbringenden Thätigkeit der Anstalt mit gebührendem Dank verwiesen.

W. O.

---

52. **Das elektrolytische Verhalten einiger Lösungen von essigsaurem Kali in Essigsäure** von B. Völmer (Festschr. zur 100jährigen Jubelfeier der Franckeschen Stiftungen, Halle 1898, 55—79). Die Lösungen zeigen ein ganz ungewöhnliches Verhalten, indem die molekulare Leitfähigkeit erst mit steigender Verdünnung ab-, dann wieder zunimmt; von einem Grenzwerte bleibt sie bei den erreichten Verdünnungen anscheinend weit entfernt. Die Zahlen sind, wenn *m* die Molekelzahl (Mole im Liter) bedeutet:

m	20°	26°
0·441	11·3	13·4
0·140	—	5·00
0·0441	4·04	4·73
0·0140	4·87	6·00
0·00441	6·97	8·51
0·00139	10·5	13·0
0·000439	15·7	19·2

Die erste Reihe gilt für 20, die zweite für 26°; wie man sieht, ist der Temperaturkoëffizient merklich grösser, als der wässeriger Lösungen. Auch ist er doppelt so gross, wie der der inneren Reibung der Essigsäure, so dass die annähernde Übereinstimmung der beiden, die beim Wasser vorhanden ist, hier nicht zutrifft und somit überhaupt nicht als eine allgemeine Erscheinung aufzufassen ist.

Ferner wurde der Einfluss geringerer Wassermengen auf die Leitfähigkeit der Essigsäure untersucht; es ergab sich, dass diese ziemlich genau proportional dem (geringen) Wasserzusatze zunahm. Fasst man daher das Wasser als den Elektrolyten in diesem Falle auf, so würde dessen molekulare Leitfähigkeit von der Verdünnung unabhängig ausfallen. Der Betrag ist sehr klein, 0·026 im Mittel, gegen die Summe der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen des Wassers in wässerigen Lösungen, nämlich 1304. Selbst in Äthylalkohol ist die Vermehrung der Leitfähigkeit durch den gleichen Wasserzusatz grösser, als in Essigsäure.

Die Gesamtheit dieser Erscheinungen steht in auffälligem Gegensatze zu denen, die an wässerigen Lösungen bekannt sind; man wird zu der Vorstellung geführt, dass hier eine Anzahl von Faktoren massgebend wirken, deren Einfluss beim Wasser verschwindend klein ist. *W. O.*

Bücherschau.

Die optischen Instrumente der Firma R. Fuess, deren Beschreibung, Justierung und Anwendung von C. Leiss. Mit 233 Holzschnitten im Text und 3 Lichtdrucktafeln. gr. 8. (XIV u. 397 S.). Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1899. Preis geheftet M. 11.—; gebunden (in Ganzleinen) M. 12.—.

Der Umfang des Arbeitsgebietes der genannten Firma ist allmählich so gross geworden, dass die Beschreibung ihrer Instrumente fast einem Lehrbuch der angewandten Optik gleich kommt. Es werden behandelt: Spektrometer und Refraktometer; spektrophotographische Apparate; Apparate zum Studium und zur Demonstration physikalischer Vorgänge in krystallinischen und amorphen Körpern (Wärmeleitung, Pyroelektrizität, Doppelbrechung und Zwillingsbildung durch Druck); krystallographische und mineralogische Apparate, insbesondere Mikroskope, Goniometer, Polarisations- und Axenwinkelapparate; Präparate und Utensilien für Inter-

ferenzerscheinungen an Krystallplatten; Schneide- und Schleifapparate; Heliostaten; Kathetometer und Ablesefernrohre; schliesslich Projektions- und mikrophotographische Apparate.

Die einzelnen Apparate sind mit der vollständigen Theorie ihres Gebrauches und ihrer Prüfung, bez. Justierung beschrieben. Das Buch kann daher als Hilfsbuch im Laboratorium ausgedehnte Anwendung finden. Ebenso ist es nützlich für den Forscher, der zu bestimmten Zwecken neue Apparate zu konstruieren hat, da es ihm einen grossen Reichtum sinnreicher und erprobter Hilfsmittel zugänglich macht.

Die angehängten Tafeln bringen Spektral- und mikrophotographische Aufnahmen und lassen die Leistungsfähigkeit der entsprechenden Apparate beurteilen. Die Ausstattung mit Figuren ist entsprechend dem Zwecke des Buches eine sehr gute und reichliche. *W. O.*

Geschichte der physikalischen Experimentierkunst von E. Gerland und F. Traumüller. Mit 425 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken. gr. 8. (XVI u. 442 S.). Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1899. Preis geheftet M. 14.—; gebunden (in Halbfranz) M. 17.—.

Gleichzeitig mit den in neuerer Zeit immer lebhafter auftretenden Bemühungen um eine schärfere Bestimmung und allgemeinere Fassung der grundlegenden wissenschaftlichen Prinzipien entwickelt sich ein sehr erfreuliches Interesse an der geschichtlichen Gestaltung unserer heutigen Anschauungen und Kenntnisse. Trägt ja doch das sachgemäss betriebene geschichtliche Studium nicht weniger zur Klärung jener allgemeinen Fragen bei, wie ihre philosophische Bearbeitung. Dabei hat sich die Erkenntnis gleichzeitig Bahn gebrochen, dass es sich weniger um das handelt, was wir von unserem Standpunkte aus in jenen älteren Forschungen als wichtig anerkannt und aus ihnen aufgenommen haben, als darum, den gesamten Gedankengang jener älteren Bahnbrecher und Führer kennen zu lernen, um gegebenenfalls auch übersehene und vernachlässigt gebliebene Funde zu verwerten.

Ein in hohem Masse geeignetes Mittel zur Belebung derartiger Studien haben uns die beiden Verfasser in dem vorliegenden gut geschriebenen und mit 425 Abbildungen nach den Originalen ausgestatteten Buche geschenkt, das die Geschichte der physikalischen Experimentierkunst bis etwa zum Beginn des gegenwärtigen Jahrhunderts behandelt. Von den technischen Hilfsmitteln der alten Egypter bis zu den ersten Formen des Daniellschen Elements sehen wir in stetiger Entwickelungsreihe die allmähliche Ausgestaltung des physikalischen Apparates an uns vorüberziehen und beobachten, dass nicht nur Bilder und Gebäude, sondern auch Apparate und Versuchsanordnungen ihren zeitlichen Stil haben, der sich mit der Änderung in der Auffassung der Zwecke gleichfalls ändert. Als auffallendstes Kennzeichen dieser Stilentwickelung erscheint der Verlust des Ornaments, das in den älteren Apparaten eine grosse Rolle spielt, bei den heutigen aber der reinen Zweckmässigkeitsform gewichen ist. Sollte das auch für andere Entwickelungen der Wissenschaft, wo noch heute das Ornament vorherrscht, vorbildlich sein?

In Bezug auf Einzelheiten hat der Berichterstatter nichts zu erinnern gefunden. Das Buch ist anregend und mit sichtlicher Liebe geschrieben. Für den Lehrer an der Universität und Schule bietet es eine unschätzbare Quelle von Anregungen im Unterricht und verdient schon aus diesem Grunde die weiteste Verbreitung. *W. O.*

Scientia. La théorie de Maxwell et les oscillations Hertziennes par H. Poincaré. 80 S. Paris, G. Carré & Naud.

Unter dem Sammelnamen Scientia beabsichtigen die Verleger, eine Reihe wissenschaftlicher Abhandlungen herauszugeben, in denen neuere Fortschritte der Wissenschaft von berufener Seite Darstellung finden sollen. Da man unter den Namen der Mitarbeiter die glänzendsten Vertreter der Wissenschaft Frankreichs findet, so hat man allen Grund, diesen neuen Versuch, dem Einzelnen die Beurteilung und Benutzung der wissenschaftlichen Fortschritte zu erleichtern, auf das wärmste willkommen zu heissen. Scheinen doch gerade unsere französischen Fachgenossen besonders dazu begabt, auch schwierigere Dinge durch Klarheit der Sprache und logische Ordnung der Gedanken in zugänglicher Form darzustellen.

Für diese Tendenz des Unternehmens ist das vorliegende Bändchen ein ausgezeichneter Beleg, und man wird dem berühmten Führer mit Dank und Freude auf dem Wege folgen, durch den er seinen Leser ohne jeden mathematischen Apparat mit den wesentlichsten Begriffen und Ergebnissen des schwierigen und ausgedehnten Gebietes der elektromagnetischen Schwingungen vertraut macht. Auch die weiteren, von der Verlagshandlung angezeigten Bändchen werden nicht verfehlen, das Interesse der beteiligten Fachgenossen zu erwecken. *W. O.*

Die kinetische Theorie der Gase. In elementarer Darstellung mit mathematischen Zusätzen von O. E. Meyer. 2. Aufl. 2. Hälfte, S. 147—352 u. 65—128. Breslau, Maruschke & Berendt. 1899. Preis vollst. M. 12.—.

Über den allgemeinen Charakter des Werkes ist bereits (15, 527) berichtet worden, so dass an dieser Stelle nur der Vollendung desselben durch das Erscheinen der zweiten Hälfte zu gedenken ist. In seiner erneuten Gestalt wird es allen denen, die sich über die einstmals so hoffnungsvoll begrüsste Theorie orientieren wollen, ein wertvoller und angenehmer Führer sein.

Mit der Einschätzung der Bedeutung der kinetischen Theorie, wie sie in dem erwähnten Bericht zur Geltung gekommen ist, hat sich der Verf. nicht einverstanden erklärt und hat seine gegenteilige Ansicht unter Wahrung bester Form in der Vorrede seines Buches zur Geltung gebracht. Es würde kaum einen Nutzen bringen, wenn die Diskussion festgesetzt würde; auch ist zuzugeben, dass noch dieser oder jener wissenschaftliche Fortschritt mit Hilfe der kinetischen Hypothese bewerkstelligt worden ist. Was aber keine Geschichte der Wissenschaft aufzuzählen vermag, ist der schädliche Einfluss auf die Entwickelung rationeller Vorstellungen über die Aufgaben der Wissenschaft und die Wege zu ihrer Lösung, den die überreichliche Anwendung kinetischer Hypothesen zur Folge gehabt hat. Gerade dem Berichterstatter über die wissenschaftliche und halbwissenschaftliche zeitgenössische Litteratur treten diese Folgen näher als jedem anderen und erfüllen ihn mit Trauer über fruchtlos vernutzte geistige Energie.

Vielleicht hätte auch der Verf. einiges zur Milderung solcher Übelstände beitragen können, wenn er sich weniger auf den Standpunkt eines Verteidigers und mehr auf den eines Richters der kinetischen Theorie gegenübergestellt hätte.

W. O.

Traité de Microbiologie par E. Duclaux. T. II: Diastases, toxines et venins. 768 S. Paris, Masson & Co. 1899.

Von jeher haben Biologen ebenso wie Chemiker, die biologischen Fragen nahe standen, auf die ausserordentlich grosse Bedeutung hingewiesen, die den katalytischen Erscheinungen für das Verständnis des chemischen Teils der Lebenserscheinungen zukommt, ohne dass diese Hinweise die entsprechende Folge gehabt hätten. Dies kann nicht an dem mangelnden Interesse gelegen haben; sind doch jene Äusserungen ein Beweis dafür, dass das Interesse vorhanden war. Es lag vielmehr daran, dass man die katalytischen Vorgänge nicht wissenschaftlich zu nehmen wusste. Sie standen so abgesondert von dem übrigen Inhalte der Chemie da, dass sogar jetzt die Zeit noch nicht vorüber ist, wo in den Augen angesehener Fachgenossen jemand, der von katalytischen Vorgängen spricht oder schreibt, dadurch ein bedauerliches Zeichen unwissenschaftlichen Sinnes giebt, und wo eine solche Erscheinung als „erklärt" registriert wird, wenn es gelungen ist, irgend welche hypothetische Zwischenreaktionen zu erdenken, durch welche der katalytisch wirksame Stoff als chemisch beteiligt in den Vorgang einbezogen werden kann.

Unter den vielen Fortschritten, die wir der Entwickelung der allgemeinen Chemie verdanken, ist nun auch die Klärung der Auffassung zu nennen, die diese Vorgänge erfahren haben. Wir wissen jetzt, dass eine energetische Vorausbestimmung des Geschwindigkeitskoëffizienten einer Reaktion nicht möglich ist, und dass daher in dieser Beziehung eine Freiheit besteht, über die durch Katalysatoren verfügt werden kann.

Das vorliegende hervorragende Werk hat nun die Wirkung der organischen Katalysatoren, die der lebende Organismus so mannigfaltig entwickelt, der Diastasen, wie sie nach dem erstentdeckten derartigen Stoffe hier genannt werden, zum Gegenstande, und es muss alsbald hervorgehoben werden, dass die Gesichtspunkte, unter denen das reiche Material behandelt wird, von erfreulich moderner Beschaffenheit sind. Wenn auch der fundamentalste dieser Gesichtspunkte, nämlich der, dass durch Mitwirkung einer Diastase keine Reaktion eintreten kann, welche nicht auch ohne diese Mitwirkung stattfinden könnte (wenn auch zuweilen nur mit sehr geringer Geschwindigkeit), nicht so oft und energisch ausgesprochen wird, wie es gegenüber den Irrtümern auf diesem Gebiete erwünscht wäre, so tritt er doch oft genug hervor, um von dem aufmerksamen Leser nach Gebühr gewürdigt werden zu können. Auch die daraus sich ergebende Definition eines Katalysators als eines Stoffes, der die Reaktionsgeschwindigkeit eines Vorganges verändert, findet sich ausgesprochen. In der That ist dieser Satz (auf dessen erste Formulierung der Ref. Anspruch macht) der Schlüssel für die wissenschaftliche Bewältigung des Gebietes der katalytischen Erscheinungen.

Das vorliegende Werk, dessen erster Band die allgemeinen Lebensbedingungen der Mikroorganismen zum Gegenstande hatte, zerfällt in zwei Teile, eine systematische Untersuchung über die „Diastasen" oder eiweissähnlichen Katalysatoren im allgemeinen, und eine Beschreibung der mit verschiedenen besonderen Diastasen gemachten Beobachtungen im einzelnen. Sein reicher Inhalt lässt sich aus folgender Übersicht entnehmen: Allgemeine Betrachtungen; verschiedene Familien der Diastasen; ihre Absonderung in den Früchten und den Blättern. Ursachen der Absonderung; Gewinnung der Diastasen; Individualität der verschiedenen Diastasen; allgemeine Gesetze ihrer Wirkung; Messung der Konstanten; Einfluss

der Temperatur, der Elektrizität, des Lichtes, der Säuren. Erscheinungen der Gerinnung; Gerinnung des Kaseïns, des Blutes, des Pektins. Proenzyme oder Prodiastasen. Ausscheidung der Diastasen in den Zellen. Gegenwirkungen. Verflüssigung des Stärkekleisters. Theorien der Verzuckerung. Vorgänge beim Mälzen; Umwandlungen der Dextrine. Klassen und Arten der Diastasen.

Der spezielle Teil behandelt Amylase, Saccharase, Maltase, Trehalase und Laktase; ferner glykolytische Diastasen, Lipase, Urease, Zymase, Oxydasen, Lab und Käsefermente, Pepsin, Trypsin und Papaïn, Plasmase, Thrombase, Agglutinin, Lysin, und schliesst mit allgemeinen Folgerungen.

Es ist nicht möglich, auf die Einzelheiten des ausgedehnten Werkes einzugehen, so wünschenswert eine Auseinandersetzung über einige, dem Ref. zweifelhaft erscheinende Punkte wäre. Allgemein aber kann ausgesprochen werden, dass das vorliegende Buch eine ausgezeichnete Grundlage für das eingehendere Studium der genannten wichtigen Vorgänge darbietet. Eine lebhafte und anregende Sprache, sowie ausgedehnte Litteraturnachweise erhöhen den Reiz des Studiums und erleichtern seine Erweiterung. *W. O.*

Chemiker-Kalender für 1899 von R. Biedermann. 20. Jahrgang. Berlin, J. Springer. Preis: M. 4.—.

Mit gewohnter Pünktlichkeit, aber auch mit den gewohnten Lücken und Unvollkommenheiten (vergl. die früheren Berichte) ist der zwanzigste Jahrgang des Chemikerkalenders erschienen. So nützlich er sich auch dem in der Arbeit stehenden Chemiker erweisen mag, so bedenklich wirkt er auf ihn, wenn er sich in gewissen ferner liegenden Gebieten aus dem Kalender Rat sucht. Es ist dem verdienten Herausgeber dringend zu empfehlen, sich die Mithilfe eines mit den neueren Ergebnissen der allgemeinen Chemie und der Physik vertrauten Arbeitsgenossen für die nächste Ausgabe zu sichern, um seinen Kalender den täglich sich steigernden Ansprüchen auf eine sachgemässe Darstellung dieser Gebiete gegenüber brauchbar zu erhalten. *W. O.*

The Spirit of Organic Chemistry by A. Lachmann. New-York, The Macmillan Company 1899. XVIII + 229 S.

Der Verfasser hat mit diesem Buche eine sehr nützliche Arbeit gethan. Er hat eine Anzahl wichtiger Kapitel aus der neuesten Entwickelungsgeschichte der organischen Chemie in anschaulicher Weise zusammenfassend dargestellt und dadurch seinem Leser, den er unter den älteren Studenten der organischen Chemie sucht, nicht nur die entsprechenden Kenntnisse vermittelt, sondern ihn auch mit den logischen und experimentellen Methoden unserer Wissenschaft besser vertraut gemacht, als es durch allgemeine Erörterungen möglich wäre.

Die behandelten Gegenstände sind: Konstitution des Rosanilins, die Perkinsche Reaktion, Konstitution des Benzols, des Acetessigesters, die Harnsäuregruppe, die Zuckergruppe, Fumar- und Maleïnsäure, Isomerie der Oxime, Konstitution der Diazoverbindungen. Eine von Prof. Freer geschriebene Einleitung ist vorausgeschickt.

Die Behandlung der Gegenstände ist angemessen und verständig, wenn auch ohne erhebliche Neigung zur Gewinnung allgemeinerer Gesichtspunkte; letzteres

ist vielleicht mit Rücksicht auf den nächsten Leserkreis vermieden. Anstände von Belang hat der Berichterstatter nicht gefunden, und so verdient das Buch vermöge der Eigenart seiner Anlage wirklich die Empfehlung, dass es einem vorhandenen Bedürfnisse nicht nur entgegenkommt, sondern dieses auch thatsächlich befriedigt. *W. O.*

Allgemeine Photochemie von C. Grebe. 1. Teil. 476 S. Mailand, V. Turati 1898.

Wer in dem vorliegenden Bändchen Belehrung über photochemische Erscheinungen suchen wollte, würde sich enttäuscht sehen. Denn es handelt sich für den Verfasser vielmehr um eine allgemeine Grundlegung seiner wissenschaftlichen und philosophischen Anschauungen, aus der sich dann die Ergebnisse für die Photochemie in späteren Teilen ergeben sollen. Es wäre somit ungerecht, eine Kritik dieser Grundlagen zu versuchen, bevor deren Ergebnisse in Gestalt der versprochenen Fortsetzungen vorliegen. *W. O.*

Neue gasometrische Methoden und Apparate von O. Bleier. X + 321 Seiten. Wien, Spielhagen & Schurich 1898. Preis: M. 7.—.

Durch frühere Veröffentlichungen hat sich der Verfasser als Erfinder zweckmässiger Apparate für Gasmessung vorteilhaft bekannt gemacht. Was er in dem vorliegenden Buche bietet, ist eine einigermassen unausgeglichene Zusammenstellung. An Teile eines beabsichtigten allgemeinen Lehrbuches der Gasanalyse schliesst sich die Beschreibung einzelner Apparate, wie sie vom Verfasser konstruiert und teils erprobt, teils erst als Vorschläge mitgeteilt sind. Dadurch ist in das Buch eine Ungleichförmigkeit gekommen, die dessen allgemeiner Benutzung sich hinderlich erweisen wird.

Dabei ist aber nicht zu verkennen, dass die vorgeschlagenen und ausgeführten Apparate eine gute Zahl glücklicher Konstruktionen enthalten; für solche Arbeiten mit Gasen, bei denen die geeignetsten Apparate erst zu konstruieren sind, wird sich der Experimentator, sei er Forscher oder Techniker, aus dem Buche manche brauchbare Erfahrung und nützliche Anregung holen können. *W. O.*

Berichtigung zu der Abhandlung: „Über reziproke Salzpaare II" von Meyerhoffer und Saunders: **XXVIII**, 4.

Seite 488, Zeile 7 von unten lies: „grösser als Cl_2" statt „am grössten".
Seite 489, Zeile 9 von oben lies: „Letztere Bedingung ist zwar erfüllt, doch ist der Überschuss an K_2 ein geringer, es sind daher wahrscheinlich überhaupt etc." statt „Letztere Bedingung etc."
Seite 491 ist der letzte Satz des ersten Absatzes: „Dasselbe gilt . . . ergiebt" zu streichen.



Die thermischen Eigenschaften des Isopentans[1]).

Von

Sydney Young.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Einleitung.

Seit den klassischen Versuchen von Andrews und den berühmten Rechnungen von van der Waals über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes sind die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Volum bei Gasen und Flüssigkeiten wiederholt experimentell und rechnerisch untersucht worden. Unter den am sorgfältigsten untersuchten Stoffen befinden sich die elementaren Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff; ferner einige Verbindungen, welche für gewöhnlich gasförmig sind, wie Kohlendioxyd und Äthylen, und endlich einige Flüssigkeiten, wie Äther, die niederen Alkohole und Wasser.

Die Versuche mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff beziehen sich natürlich vorzugsweise auf Temperaturen, welche weit oberhalb des kritischen Punktes liegen; bei Äthylen und Kohlendioxyd ist der Temperaturbereich unterhalb der kritischen Temperatur, innerhalb dessen Bestimmungen ausgeführt worden sind, nur klein. Es ist ferner im allgemeinen viel schwerer, ein Rohr mit absolut reinem Gase zu füllen, als mit einer entsprechend reinen Flüssigkeit.

Von den untersuchten Flüssigkeiten verhalten sich die Alkohole und Wasser in vielen Hinsichten anomal, wahrscheinlich infolge der Bildung von komplexen Molekeln in der Flüssigkeit. Obgleich die Resultate von hohem Interesse sind, so muss doch betont werden, dass in erster Linie eine sorgfältige Untersuchung von Stoffen, welche sich normal verhalten, vorangehen muss, bevor das Verhalten solch anomaler Verbindungen verstanden werden kann.

Von allen bisher untersuchten Substanzen gab Äthyläther die besten Resultate; er kann ohne Schwierigkeit im Zustande grosser Reinheit erhalten werden. Man kann ferner leicht Beobachtungen innerhalb eines

[1]) Übersetzt von R. Luther.



weiten Temperaturgebietes, sowohl oberhalb wie unterhalb der kritischen Temperatur, erhalten; auch ist der kritische Druck nicht besonders gross.

Für sehr verschiedene Volumina und Temperaturen sind Versuche von Ramsay und Young (Phil. Trans. 1887 A, 57) und ferner von Battelli (Mem. della R. Acc. di Torino (2) **40.** 1889) angestellt worden, für ausserordentlich hohe Drucke ferner, wenn auch für geringe Volumänderungen, von Amagat (Ann. Chim. Phys. (6) **29**) und von Barus (Phil. Mag. **30,** 358. 1890).

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass, obgleich die van der Waalssche Formel $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$, sehr befriedigend die allgemeine Gestalt der Isotherme wiedergiebt und für grosse Volumina sehr gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, sie doch ungenau wird für Volumina in der Nähe und unterhalb des kritischen Volums.

Bei konstantem Volum kann die van der Waalssche Formel, da $\frac{a}{v^2}$ und $(v-b)$ konstant sind, auf die Form $p=bT-a$ reduziert werden, wenn a und b Konstanten sind, welche von der Natur des Stoffes und dem Volum abhängen [1]).

Amagat (Compt. rend. **94,** 847. 1882) fand, dass diese Beziehung bei Kohlendioxyd und Äthylen für den gasförmigen Zustand genau, für den flüssigen nur angenähert stimmt. Ramsay und Young (Phil. Mag., Mai 1887, 435) fanden, dass diese Gleichung für Äther, sowohl im flüssigen, wie im gasförmigen Zustande, Gültigkeit hat.

Barus (loc. cit.) zeigte, dass diese Beziehung für Äther und einige andere Stoffe im flüssigen Zustande, bis zu Drucken von 1000 Atmosphären, Gültigkeit behält, dass aber bei noch höheren Drucken Abweichungen auftreten. Bei ca. 1000 Atmosphären schätzt er den Fehler auf nicht mehr als 2—3⁰.

Ramsay und Young (Phil. Mag., Aug. 1887, 195) zeigten ferner, dass dieses Gesetz angenähert für Methyl- und Äthyl- und (Phil. Trans. 1889 A, 137) Propylalkohol Gültigkeit hat, dass aber beim Wasser bedeutende Abweichungen auftreten (Phil. Trans. 1892 A, 107).

Ferner hat Amagat (Ann. Chim. Phys. loc. cit.) Versuche bis zu sehr hohen Drucken hinauf ausgeführt; allerdings waren die Volumänderungen nur unbedeutend. Seine Resultate werden weiter unten besprochen werden.

---

[1]) Die Buchstaben b und a in der Gleichung haben natürlich eine andere Bedeutung, als in der van der Waalsschen Gleichung; da indessen diese Buchstaben in der Veröffentlichung von Ramsay und mir benutzt worden sind, so halte ich es für das beste, sie nicht zu ändern.



Die Anzahl der Stoffe, welche bequem innerhalb eines weiten Temperaturgebietes (sowohl oberhalb wie unterhalb der kritischen Temperatur) und innerhalb eines weiten Volumgebietes (sowohl flüssig wie gasförmig) untersucht werden können, ist sehr begrenzt. Da ich im Besitze einer grösseren Menge von reinem Isopentan war, so wollte ich diese günstige Gelegenheit benutzen und an dieser Substanz eine möglichst vollständige Untersuchung über die Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Volum ausführen. Es ist schwer, eine geeignetere Flüssigkeit zu finden; Isopentan ist äusserst beständig und sehr leicht durch Destillation über Phosphorpentoxyd von Feuchtigkeit zu befreien. Sein Siedepunkt liegt bei 27·95°, seine kritische Temperatur ist 187·8°, und der kritische Druck 25020 mm.

Experimentelle Untersuchungen.

Bereitung von reinem Isopentan.

Ich verschaffte mir von C. A. F. Kahlbaum in Berlin eine grössere Menge „Pentan". Auf meine Anfrage teilte mir Kahlbaum mit, dass diese Substanz als Nebenprodukt bei der Bereitung von Amylen aus Amylalkohol erhalten war, wobei das beigemengte Amylen mit Hilfe von Brom entfernt worden war. Das Isopentan wurde mit konzentrierter Schwefelsäure und später wiederholt mit einem Gemenge von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure behandelt. Die Einwirkung war jedesmal zuerst ein wenig heftig, wurde aber mässiger bei erneuter Zufügung der Säuren.

Nachdem das Isopentan eine Nacht hindurch über Schwefel- und Salpetersäure gestanden hatte, wurde es von neuem wiederholt mit Schwefelsäure geschüttelt, welche sich dabei anfangs tief orange färbte. Das Isopentan wurde darauf mit einer starken Ätznatronlauge behandelt, mit Wasser gewaschen, mit festem Natronhydrat getrocknet und destilliert[1]). Der grösste Teil destillierte unterhalb 32°, doch stieg schliesslich die Temperatur bis auf 56°.

Das Isopentan, welches ausser der höher siedenden Verunreinigung eine geringe Menge eines flüchtigen Stoffes enthielt, wurde dann zehnmal fraktioniert und schliesslich in zwei Fraktionen gesammelt, welche beide vollständig konstant bei 27·45° unter einem Druck von 748·5 mm siedeten.

[1]) Möglicherweise könnte man die Substanz genügend rein durch Behandlung mit Brom erhalten. Der Verlust durch Verdampfen wäre wahrscheinlich kleiner, und alle Operationen wären weniger umständlich.

Prüfung der Reinheit des Isopentans.

Es schien anfangs ziemlich fraglich (wegen der Darstellungsmethode und des Verhaltens gegen Schwefel- und Salpetersäure), ob das Isopentan auf diese Weise in genügend reinem Zustande erhalten werden könne. Die Verunreinigungen wurden indes ohne Schwierigkeit durch die fraktionierte Destillation entfernt, und die folgenden Versuche beweisen, dass die Substanz genügend gereinigt war:

1. Die beiden Fraktionen siedeten bei genau derselben Temperatur und beide ganz konstant.

2. Die spezifischen Gewichte der beiden Fraktionen waren bei 0° praktisch identisch (0·63925 und 0·63922).

3. Die kritischen Temperaturen und Drucke der beiden Fraktionen stimmten sehr genau überein (siehe S. 200).

4. Die Dampfdrucke der beiden Fraktionen, welche bei einer ganzen Reihe von verschiedenen Temperaturen bestimmt wurden, stimmten miteinander sehr gut überein.

5. Wie die Versuche ergaben, war der Dampfdruck vollständig unabhängig von dem relativen Volum von Flüssigkeit und Dampf. Die Versuchszahlen für die beiden Temperaturen, 90° und 140°, sind bereits in einer Abhandlung veröffentlicht worden, welche der Physical Society (Phil. Mag., Dez. 1894, 569 ante 271) vorgelegt worden ist. Der Inhalt dieser Veröffentlichung bestand in dem Nachweis, dass der Dampfdruck eines reinen Stoffes, bei einer beliebigen Temperatur, unabhängig von dem relativen Volum von Flüssigkeit und Dampf ist; da bekanntlich der Dampfdruck einer verunreinigten Flüssigkeit vom Volum abhängt[1]), so kann die Unveränderlichkeit des Dampfdruckes meines

[1]) Es giebt allerdings spezielle Mengenverhältnisse bei Mischungen zweier Substanzen, welche bei gegebener Temperatur einen niedrigeren Dampfdruck als alle anderen Mischungen haben (z. B. Ameisensäure und Wasser) und auch Gemenge mit höchstem Dampfdruck (z. B. Propylalkohol und Wasser); der Dampfdruck einer derartigen Mischung ist bei der gegebenen Temperatur unabhängig von dem Volumverhältnis von Flüssigkeit und Dampf. Solch ein Gemenge siedet auch bei einer konstanten Temperatur und destilliert bei dem entsprechenden Druck auch mit ungeänderter Zusammensetzung; indes haben die Versuche ergeben, dass die Zusammensetzung des Gemenges, welches ein Maximum oder Minimum des Dampfdruckes (und einen konstanten Siedepunkt) hat, mit Veränderung der Temperatur (und des Druckes) sich ebenfalls ändert. Wenn also bei einer gewissen Temperatur gefunden wird, dass der Dampfdruck des Gemenges unabhängig vom Volumverhältnis von Flüssigkeit und Dampf ist, so ist es im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass ein ähnliches Resultat bei demselben Gemenge bei einer ganz anderen Temperatur gefunden wird.



Isopentanpräparates als Beleg sowohl für die Reinheit dieser Substanz angeführt werden, als auch für das Verhalten reiner Substanzen im allgemeinen. Für gewöhnlich sind die übrigen Proben auf die Reinheit ausreichend.

6. Im Laufe der Untersuchung wurde mit Hilfe eines modifizierten Hofmannschen Dampfdichteapparates das Volum von 1 g Dampf gemessen, wobei gleichzeitig die Dampfdrucke bei einer Reihe von Temperaturen bestimmt wurden. Ein Vergleich dieser Drucke mit denen nach der dynamischen Methode erhaltenen (graphisch interpolierten) Zahlen zeigt eine sehr genügende Übereinstimmung.

Temperatur	Dampfdruck. statisch	dynamisch	Δp	Δt
10·6 °	401·0	400·0	+ 1·0	— 0·05
10·85	405·6	403·95	+ 1·65	— 0·1
11·05	406·1	407·15	— 1·05	+ 0·05
16·55	499·6	503·6	— 4·0	+ 0·2

7. Die Übereinstimmung bezüglich Siedepunkt, spezifischem Gewicht, Dampfdruck bei höheren Temperaturen und kritischen Konstanten mit den betreffenden Grössen eines anderen Isopentanpräparates, welches von G. L. Thomas und mir aus Amyljodid hergestellt war.

Siedepunkt.

Das Isopentan wurde jedesmal kurz vor dem Gebrauch über Phosphorpentoxyd destilliert; auf diese Weise ist eine ganze Anzahl von Siedepunktsbeobachtungen gemacht worden. In der folgenden Tabelle sind diese, sowie die auf 760 mm Druck reduzierten Temperaturen zusammengestellt. Der Wert von dp/dt ist beim Siedepunkt 26·2 mm. Nach der Biotschen Formel berechnet sich der Siedepunkt zu 27·95°.

Fraktion *A*.

Druck	Temperatur beobachtete	Temperatur reduzierte auf 760 mm
745.4	27· 3°	27·85°
748·5	27·45	27·9
749·0	27·55* [1]	27·95
751·2	27·6	27·95
753·5	27·7	27·95
758·9	27·9*	27·95
759·1	27·95*	28·0
761·9	28·0	27·95
765·3	28·15	27·95
		Mittel 27·95

Fraktion *B*.

Druck	Temperatur beobachtete	Temperatur reduzierte auf 760 mm
748·5	27·45	27·9
751·1	27·55	27·9
751·2	27·6	27·95
751·5	27·65*	27·95
752·4	27·65*	27·95
759·1	27·95*	28·0
761·7	28·0	27·95
		Mittel 27·95

[1]) Die mit einem Sternchen versehenen Temperaturen sind mit Hilfe eines Geisslerschen Normalthermometers bestimmt.

Siedepunkte nach anderen Beobachtern.

		Druck	S. P.	S. P. reduziert auf 760 mm
1. Schmidt	Ann. **266**, 282.	760·7	31—33°	31—33
2. Pawlewski	Ber. **21**, 2633.	760	„	31
3. Schiff	Ann. **220**, 87.	760	„	30·5—31·5
4. Perkin	Trans. Chem. Soc. **45**, 445.	760	„	29 —32
5. Thorpe und Rodger	Phil. Trans. **185 A**, 453.	760	—	30·4
6. Schorlemmer	Proc. Roy. Soc. **16**.	760	—	30
7. Goldstein	J. Russ. Chem. Ges. 1882, 45.	760	—	30·5
8. Beilstein und Kurbatow	Ber. **14**, 1620.	—	—	30
9. Wurtz	Ann. **128**, 229.	—	—	28—30
10. Pelouse und Cahours	Jahresber. **16**, 527.	—	—	30
11. Lachowitz	Ann. **220**, 188.	—	—	29—30
12. Frankland	Trans. Chem. Soc. **3**, 31. 481.	734	30	31
13. Just	Ann. **220**, 146.	—	—	30
14. Landolt und Jahn	Diese Zeitschr. **10**, 290.	760	—	28
15. Altschul	Diese Zeitschr. **10**, 590.	760	—	28

Mr. J. W. Rodger war so liebenswürdig, mir mitzuteilen, dass er aus Amyljodid, welches aus schottischen und irischen Proben von Amylalkohol stammte, Isopentanpräparate hergestellt hat, deren Siedepunkte innerhalb 0·05 und 0·02° lagen. Die beobachteten Siedepunkte waren:

Isopentan aus irischem Amylalkohol	28·04°
„ „ schottischem „	28·01°

1. Bezogen von Trommsdorff, hergestellt aus amerikanischem Petroleum, getrocknet mit Phosphorpentoxyd und fraktioniert. Schmidt stellte fest, dass das Präparat eine beträchtliche Menge von normalem Pentan enthielt.
2. Quelle nicht angegeben.
3. Von käuflichem Amylen durch Behandeln mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war, getrennt. Der Rückstand wurde so lange mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, bis die Säure nicht mehr gefärbt wurde. Destilliert und auf 130° mit Natrium erhitzt.

4—6. Präparate, welche von Schorlemmer aus Petroleum hergestellt waren.

8. Aus kaukasischem Petroleum.
9. Aus rohem Amylen durch Behandeln mit Brom.
10. Aus amerikanischem Petroleum.
11. Aus galizischem Petroleum.
12. Durch Einwirkung von Zink und Wasser auf Amyljodid.
13. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Amyljodid.
14. u. 15. Von Amylen durch Brom getrennt. Die Substanz ist mit „Pentan" bezeichnet.

Da diese Siedepunktsbestimmungen des Isopentans, mit Ausnahme der von Landolt und Jahn, Altschul und Rodger, höhere Werte als bei mir ergaben, so wurde von Thomas und mir eine Probe von Isopentan aus Amyljodid hergestellt. Die Bereitungsmethode und die Bestimmungen des Siedepunktes, spezifischen Gewichtes, der kritischen



Temperatur und des kritischen Druckes sind in der nächsten Abhandlung mitgeteilt. Diese Beobachtungen ergaben ausgezeichnet übereinstimmende Zahlen mit den in dieser Abhandlung mitzuteilenden. Der Siedepunkt betrug 27·95° bei 760 mm.

Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht jeder Fraktion wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen nach der Sprengelschen Methode in der Perkinschen Modifikation bestimmt. Die Gewichte sind auf den luftleeren Raum reduziert.

Temperatur	Fraktion *A*.	Fraktion *B*.
0°	0·63925	0·63922
14·4°	0·62514	
13·45°		0·62614

Das spezifische Gewicht der von Thomas und mir hergestellten Probe war bei 0° 0·63935.

Spezifische Gewichte nach anderen Beobachtern.

	Spez. Gew. bei t°	Spez. Gew. bei 0°
Schiff	0·6282 bei 13·7°	0·6416
Pelouse und Cahours	0·628 bei 18°	0·6458
Frankland	0·6413 bei 11·2°	0·6524
„	0·6385 bei 14·2°	0·6526
Just	0·6375 bei 13/13°	0·6500
Bartoli und Stracciati[1])	0·6402 bei 0°	0·6402
Landolt und Jahn	0·62656 bei 14·3°	Mittel 0·64058[2])
„ „	0·62472 bei 16·2°	
„ „	0·62278 bei 18·2°	
„ „	0·62074 bei 20·0°	
Perkin	0·62479 bei 15/15°	0·63893
„	0·61590 bei 25/25°	0·63888

Die spezifischen Gewichte bei 0° sind aus den Beobachtungen bei höheren Temperaturen mit Hilfe der Formel:

$$D_t = 0{\cdot}63923 - 0{\cdot}0_3 958\,t - 0{\cdot}0_5 13\,t^2$$

berechnet. Diese Formel stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen bis zu 60° hinauf.

Meine Beobachtungen stimmen sehr gut mit den Perkinschen überein, obgleich sein Präparat zwischen 29—32° siedete. Letzteres war von Schorlemmer hergestellt und enthielt zweifellos ein wenig

---

[1]) Beiblätter **9**, 697.

[2]) Landolt und Jahn berechnen das spez. Gewicht bei 0° zu 0·64116.



normales Pentan, dessen spezifisches Gewicht sich nur äusserst wenig von dem des Isopentans unterscheidet.

Kritische Konstanten.

		Fraktion *A*.		Fraktion *B*.	
		Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
In Anilindampf	(1)	187·75°	25020 mm	187·75°	25000 mm
„	(2)	187·8	25020		
In Chinolindampf	(1)	187·85	25030	187·85	25020
„	(2)	187·9	25020		

Die Mittelwerte sind:

Kritische Temperatur	187·8°
Kritischer Druck	25015 mm.

Die von Thomas und mir bereitete Probe gab folgende Resultate:

Kritische Temperatur	187·8°
Kritischer Druck	25030 mm.

Das kritische Volum 1 g, berechnet nach der Methode von Cailletet und Mathias, aus dem Mittel der Dichten der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei niedrigen Temperaturen beträgt 4·266 ccm.

Kritische Konstanten nach anderen Beobachtern.

	Temperatur	Druck
Schmidt	193·0°	
Pawlewski	194·8	
Altschul	187·1	25300 mm

Es mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass Schmidts Isopentanpräparat eine gewisse Menge normalen Pentans enthielt, wodurch die kritische Temperatur erhöht werden würde. Die von Pawlewski mitgeteilten kritischen Temperaturen sind fast immer ein wenig höher als meine Zahlen. Andererseits stimmen die Zahlen von Altschul, in den wenigen Fällen, wo sie mit den meinigen vergleichbar sind, mit diesen sehr gut überein, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Altschul		Young	
	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
Normales Hexan	234·5°	30·0 Atm.	235·0°	29·76 Atm.
Benzol	290·5	50·1	288·5	47·9
Chlorbenzol	362·2	—	359·3[1])	—

[1]) Korrigiert für den Fehler im Siedepunkt des Quecksilbers.

Dampfdruck bei niedrigen Temperaturen.

Die Dampfdrucke bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes bei Atmosphärendruck sind nach der dynamischen Methode von **Ramsay** und **Young** (Trans. Chem. Soc. **47**, 43) bestimmt.

Für Temperaturen unterhalb 0° wurde ein Thermometer von **Warmbrunn, Quilitz & Co.** in Berlin verwendet, welches von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geaicht war. Der Einfluss des Druckes auf die Ablesungen des Thermometers wurde bestimmt und ebenso wie die sehr kleine Korrektion für den herausragenden Quecksilberfaden berücksichtigt.

Die Logarithmen des Dampfdruckes wurden in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur als Kurve aufgetragen und die Werte von 10° zu 10° aus der Kurve abgelesen. Die direkt beobachteten Drucke sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, während die für je 10° intrapolierten in der Tabelle S. 203 gegeben sind.

Tabelle 1.

Dampfdrucke bei niedrigen Temperaturen.

Temperatur	Druck in mm	Temperatur	Druck in mm	Temperatur	Druck in mm	Temperatur	Druck in mm
			Probe A (1).				
— 31·83°	52·7	— 26·18°	71·85	— 12·86°	143·4	— 3·48°	221·6
— 31·38	53·95	— 23·59	83·2	— 12·71	144·15	— 0·81	249·7
— 30·29	57·5	— 23·01	84·9	— 9·45	168·4	+ 0·10	259·1
— 28·88	62·3	— 20·45	98·0	— 6·53	193·05		
— 26·53	71·0	— 16·13	122·1	— 6·45	193·5		
			Probe A (2).				
+ 2·55	290·5	11·65	422·5	20·9	587·6		
5·6	330·8	14·9	473·3	23·35	642·5		
9·0	377·3	17·95	529·4	25·95	705·2		
			Probe B (1).				
— 31·08	54·75	— 25·91	73·45	— 14·24	134·05	— 4·82	208·85
— 29·47	60·1	— 22·33	88·9	— 10·38	161·35	— 2·44	232·3
— 29·04	61·75	— 18·06	110·95	— 7·01	189·35	+ 0·07	259·4
			Probe B (2).				
+ 0·4	262·6	10·05	389·7	19·05	550·7	26·2	712·0
2·75	302·0	13·2	441·1	21·9	607·1	28·05	760·55
6·65	341·3	16·35	499·8	24·2	661·2		

Dampfdruck bei hohen Temperaturen.

Die Volumina von 1 g Flüssigkeit und 1 g gesättigtem Dampf, sowie die Dampfdrucke bei Temperaturen oberhalb des gewöhnlichen Siede-

punktes wurden mit Hilfe des Druckapparates bestimmt, welchen ich bei meinen früheren Arbeiten benutzt habe. Das Rohr, welches das Isopentan enthielt, wurde in Dämpfen reiner Flüssigkeiten, welche unter bestimmtem Druck siedeten, erhitzt (Ramsay und Young, Trans. Chem. Soc. **47**, 640; Young, ibid. **55**, 483). Die Temperaturen beziehen sich auf das Luftthermometer. Die Drucke, welche mit Hilfe eines Luftmanometers gemessen wurden, sind korrigiert 1. für den Unterschied der Quecksilbersäulen in dem Manometerrohre und in dem Volumrohre; 2. für die Ausdehnung der heissen Quecksilbersäule; 3. für den Druck der Isopentansäule und 4. für die Abweichung der Luft vom Boyleschen Gesetz (nach den Bestimmungen von Amagat).

Im ganzen liegen acht Versuchsreihen vor; für gewöhnlich wurden bei jeder Temperatur vier Druckablesungen gemacht, wobei das Volum so viel als möglich variiert wurde. Die einzelnen Messungen stimmten sehr gut miteinander überein. In der Tabelle 2 auf S. 203 sind nur die mittleren Werte gegeben.

Als numerische Werte für die Konstanten der Biotschen Formel:

$$\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

wurden folgende gefunden:

$$a = 11{\cdot}371605;$$
$$b = -8{\cdot}030139, \qquad \log b = 0{\cdot}9047231,$$
$$c = -1{\cdot}575796, \qquad \log c = 0{\cdot}1975000;$$
$$\log \alpha = \bar{1}{\cdot}99968451,$$
$$\log \beta = \bar{1}{\cdot}99484097,$$
$$t = t^0\,\text{C.} + 30.$$

Die nach der Biotschen Formel berechneten Dampfdrucke sind ebenfalls in der nebenstehenden Tabelle 2 mitgeteilt.

Volumina von einem Gramm Flüssigkeit und Dampf.

In den ersten drei Versuchsreihen wurde die Dichte der Substanz dadurch bestimmt, dass das Volum der Flüssigkeit bei einer Reihe von Temperaturen beobachtet wurde. Diese Beobachtungen wurden in ein Koordinatennetz eingetragen und durch die Punkte eine Kurve gezogen. Aus dieser Kurve wurden die Werte für 0°, 13·45° und 14·4° abgelesen und mit den spezifischen Gewichten bei diesen Temperaturen multipliziert. — Bei den Versuchsreihen 4 und 5 wurden die Volumina der Flüssigkeit, so wie auch die des ungesättigten Dampfes, bei einer sehr grossen Anzahl verschiedener Temperaturen und Drucke mit den Zahlen verglichen, welche sich aus den Kurven der ersten drei Serien ergaben.

Tabelle 2.

Tabelle der Dampfdrucke.

Temper.	Nach der dynam. Methode	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Berechnet
		A.	B.	A.	A.	B.	A.	A.	A.	
– 30	58·55	—	—	—	—	—	—	—	—	58·30
– 20	100·0	—	—	—	—	—	—	—	—	100·06
– 10	164·05	—	—	—	—	—	—	—	—	163·95
0	257·35	—	—	—	—	—	—	—	—	257·74
10	390·4	—	—	—	—	—	—	—	—	390·52
20	572·2	—	—	—	—	—	—	—	—	572·59
30	815·5	—	—	—	820	—	—	—	822	815·34
40	—	—	—	—	1137	—	—	—	1144	1131·1
50	—	—	1535	—	—	—	1536	1536	—	1533·2
60	—	—	2037	—	—	—	2036	—	—	2035·6
70	—	2657	2656	—	—	—	2657	—	—	2653·0
80	—	—	3385	3381	—	—	—	—	—	3400·8
90	—	4283	4281	4280	—	—	—	—	—	4295·6
100	—	—	5347	5344	—	—	—	—	—	5354·5
110	—	—	6583	6581	6586	6585	—	—	—	6596·1
120	—	—	8020	8020	8016	8016	—	—	—	8039·9
130	—	—	9685	9687	9682	9682	—	—	—	9706·7
140	—	11630	11640	11640	11630	11630	—	—	—	11620
150	—	13800	13800	13810	13800	—	—	—	—	13804
160	—	—	16320	16320	16320	—	—	—	—	16285
170	—	—	19110	19120	—	—	—	—	—	19094
176	—	—	—	20970	—	—	—	—	—	20950
180	—	—	22270	—	—	—	—	—	—	22262
183	—	—	—	23310	—	—	—	—	—	23288
185	—	—	24000	—	—	—	—	—	—	23992
186	—	—	—	24370	—	—	—	—	—	24350
187	—	—	24730	—	—	—	—	—	—	24713
187·4	—	—	—	24880	—	—	—	—	—	—
kritisch 187·8	—	—	25010	25025	25020	—	—	—	—	25005

Ebenso wurde die Dichte in der Versuchsreihe 6 durch Vergleich der Volumina mit denen der Isothermen der Reihe 4 und 5 bei den gleichen Temperaturen und Drucken bestimmt. Ebenso wurde bei den weiteren Versuchsreihen stets die Dichtebestimmung auf einen Vergleich mit den Zahlen der vorangegangenen Versuchsreihen zurückgeführt.

Nachträglich stellten Thomas und ich in einem modifizierten Hofmannschen Apparat eine Reihe von Volumbestimmungen des ungesättigten Dampfes an, wobei die Menge des Isopentans durch direkte Wägungen bestimmt wurde. Die kleinsten Volumina für 1 g waren in dieser Versuchsreihe angenähert die gleichen, wie die grössten der Serie 8 (mit dem Druckapparat). Da die Isothermen, welche sich aus den Beobachtungen mit dem modifizierten Hofmannschen Apparat ergaben, sich vollständig kontinuierlich denen der achten Serie anschliessen, so war damit erwiesen, dass die Dichtebestimmungen dieser Versuchsreihe

richtig waren, trotzdem in der Dichtebestimmung der achten Versuchsreihe sich alle Fehler der vorangegangenen Bestimmungen gehäuft haben mussten.

Orthobarische Volumina von einem Gramm Flüssigkeit.

Die Volumina bei 0^0, $13{\cdot}45^0$ und $14{\cdot}4^0$ wurden aus den spezifischen Gewichten bei den betreffenden Temperaturen berechnet. Die Bestimmungen waren unter Atmosphärendruck gemacht, indes wurde die Reduktion der Volumina auf den Dampfdruck nicht vorgenommen, da der Unterschied zu vernachlässigen ist.

Im Druckapparate wurden die Volumina der Flüssigkeit bis zu 130^0 hinauf direkt abgelesen, und zwar bei vollständig kondensiertem Dampf und einem Druck, der so ähnlich als möglich dem Dampfdruck gemacht war. Bei und oberhalb 140^0 ist die Flüssigkeit sehr kompressibel; die Volumina wurden deshalb aus einer Reihe von Bestimmungen des Volums von Dampf einerseits und des gesamten Volums von Flüssigkeit plus gesättigtem Dampf andererseits bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Die betreffende Methode ist in den Trans. Chem. Soc. **63**, 1200 beschrieben.

Die Volumina einerseits der Flüssigkeit (wenn aller Dampf kondensiert ist) und des gesättigten Dampfes andererseits (wenn die ganze Flüssigkeit verdampft ist) können sehr einfach durch folgende graphische Methode verifiziert werden:

Es sei das gesamte Volum (Flüssigkeit und unkondensierter Dampf) bei einer Ablesung $= V$.

Das Volum des gesättigten Dampfes in diesem Falle $= v$.

Das Volum der Flüssigkeit, wenn aller Dampf kondensiert ist, $= A$.

Das Volum des gesättigten Dampfes, wenn alle Flüssigkeit verdampft ist, $= B$.

Das Verhältnis des spezifischen Volums des gesamten Dampfes zum spezifischen Volum der Flüssigkeit $= R$.

Das Volum der Flüssigkeit (d. h. $V - v$) $= A - n$.

Dann ist Volum des Dampfes $v = nR$,

und das gesamte Volum $V = A - n + nR$,

oder $V = A + n(R - 1)$.

Nennen wir $\frac{R-1}{R} = c$;

dann ist

$$V = A + \frac{R-1}{R} \cdot nR$$
$$= A + cv.$$

Wenn wir die gesamten Volumina (V_1, V_2 u. s. w.) als Ordinaten und die Volumina des gesättigten Dampfes (v_1, v_2 u. s. w.) als Abscissen auftragen und eine gerade Linie durch die Punkte ziehen, so haben wir für $v = O, V = A$
und für $v = V, V = B.$

Es sei ferner das Volum des gesamten Dampfes bei einer Ablesung $= B - m$.

Nennen wir ausserdem das Volum der Flüssigkeit v', wenn das gesamte Volum $= V$ ist, so dass $v' = \frac{m}{R}$ ist,

dann ist das gesamte Volum
$$V = B - m + \frac{m}{R}$$
$$= B - m \cdot \frac{R-1}{R}.$$

Nennen wir $R - 1 = c'$;

dann ist
$$V = B - (R - 1) \cdot \frac{m}{R}$$
$$= B - c'v'.$$

Tragen wir die gesamten Volumina V_1, V_2 u. s. w. als Ordinaten und die Flüssigkeitsvolumina v_1', v_2' u. s. w. als Abscissen ein, so haben wir für $v' = O, V = B,$
und für $v' = V, V = A.$

Die erste Methode eignet sich vorzugsweise für die Bestimmung der Volumina des gesättigten Dampfes, die zweite für die Volumina der Flüssigkeit.

Die orthobarischen Volumina von 1 g Flüssigkeit, wie sie sich aus den Versuchsergebnissen berechnen, und wie sie sich aus den nach den beobachteten Werten konstruierten Kurven ergeben, sind in der folgenden Tabelle 3 (Seite 206) zusammengestellt.

Orthobarische Volumina von einem Gramm Dampf.

Die Volumina des gesättigten Dampfes wurden nach drei verschiedenen Methoden bestimmt.

I. Mit dem Druckapparat aus einer Serie von vier Ablesungen des gesamten Volums von Flüssigkeit und unkondensiertem Dampf einerseits und des Dampfes allein andererseits für alle Temperaturen von 110° (incl.) aufwärts.

Diese Methode (Trans. Chem. Soc. **63**, 1200) giebt bei hohen Temperaturen sehr gute Resultate, wird aber ungenau, wenn das Verhältnis des Volums von 1 g gesättigtem Dampf zu dem Volum der Flüssig-

Tabelle 3.

Orthobarische Volumina von einem Gramm Flüssigkeit.

Temperatur	Aus den spezifischen Gewichten	Reihe I.	Reihe II.	Reihe III.	Mittel	Aus den Kurven
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
0°	1·5644	—	—	—	1·5644	1·5644
10	—	1·5885	—	—	1·5885	1·5885
13·45	1·5971	—	—	—	1·5971	1·5972 [1])
14·4	1·5996	—	—	—	1·5996	1·5996 [1])
20	—	1·6140	—	—	1·6140	1·6141
30	—	1·6415	1·642	—	1·6415	1·6413
40	—	1·6700	1·670	—	1·6700	1·6700
50	—	1·7005	1·700	—	1·7005	1·7005
60	—	1·7330	1·734	—	1·7335	1·7329
70	—	1·7680	1·768	—	1·7680	1·7679
80	—	1·8045	1·806	—	1·8050	1·8055
90	—	1·8475	1·847	—	1·8475	1·8475
100	—	1·8945	1·894	—	1·8945	1·8940
110	—	1·9455	1·945	—	1·9455	1·9455
120	—	2·0040	2·003	—	2·0035	2·0037
130	—	2·0720	2·072	—	2·0720	2·0720
140	—	2·1525	2·156	2·153	2·1540	2·1530
150	—	2·2490	2·252	2·248	2·2495	2·2500
160	—	—	2·378	2·377	2·3775	2·3780
170	—	—	2·555	2·555	2·5550	2·5550
176	—	—	—	2·707	2·7070	2·7070
180	—	—	2·859	—	2·8590	2·8580
183	—	—	—	3·020	3·0200	3·0200
185	—	—	3·183	—	3·1830	3·1830
186	—	—	—	3·303	3·3030	3·3020
187	—	—	3·500	—	3·5000	3·5000
187·4	—	—	—	3·622	3·6220	3·6220
kritisch 187·8	—	—	—	—	—	4·2660 [2])

keit sehr gross ist. Diese Methode ist von Amagat (Compt. rend. **114**, 1093) beschrieben und empfohlen.

Die auf S. 204 beschriebene graphische Methode kann dazu benutzt werden, um das Volum des gesättigten Dampfes (wenn alle Flüssigkeit verdampft ist) zu bestimmen; dieses Volum, dividiert durch die Menge der im Rohre befindlichen Substanz, giebt das Volum von 1 g gesättigtem Dampf.

II. Durch Erhitzen einer bekannten Menge Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen graduierten Rohre (Young, Trans. Chem. Soc. **59**, 37; **63**, 1201).

Diese Methode war ursprünglich zu dem Zwecke ausgearbeitet, um die spezifischen Volumina (sowohl der Flüssigkeit, wie des gesättigten

[1]) Berechnet aus den spezifischen Gewichten nach der Formel:

$$D_t = 0{\cdot}63923 - 0{\cdot}0_3958\,t - 0{\cdot}0_5 13\,t^2.$$

[2]) Nach der Methode von Cailletet und Mathias.

Dampfes) für solche Substanzen zu bestimmen, welche Quecksilber angreifen; die Methode stellte sich indes — in einer modifizierten und vereinfachten Form — als sehr brauchbar für die Bestimmung des Volums von 1 g gesättigtem Dampf von allen möglichen anderen Stoffen, deren spezifisches Volum im flüssigen Zustande bekannt ist, heraus. Die Gestalt des zugeschmolzenen Rohres, die Methode der Füllung und die Heizvorrichtung sind dieselben, wie sie in der oben zitierten Abhandlung beschrieben sind (l. c. **59**, 40 u. 41). Natürlich ist es aber unnötig, den unteren Teil des Rohres kalt zu halten, und daher ist auch der Wassermantel in diesem Falle nicht erforderlich.

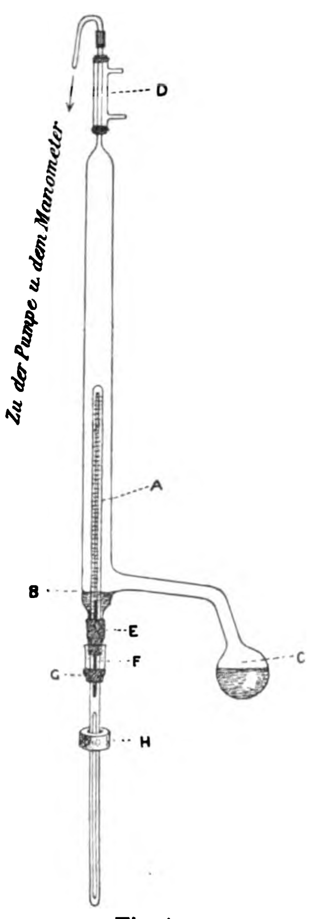


Fig. 1.

Das Rohr *A* wird zuerst in die Lage, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, gebracht; das Niveau der Flüssigkeit im Rohre ist unterhalb des Niveaus der kondensierten Flüssigkeit *B* im Dampfmantel. Darauf wird die Flüssigkeit im Kolben *C* zum Sieden gebracht — wobei der Druck eher unterhalb als oberhalb des der niedrigsten gewünschten Temperatur entsprechenden Druckes ist — und wenn der Dampf bis zum Kühler[1]) *D* emporgestiegen ist, wird das zugeschmolzene Rohr vorsichtig durch das Gummirohr *E* hindurch so lange nach oben geschoben, bis die ganze Flüssigkeit im Rohre vollständig oberhalb der kondensierten Flüssigkeit *B* sich befindet. Das Gummirohr muss vor dem Gebrauch ein oder zwei Tage lang unter Wasser gehalten werden, auch während des Versuches muss der Gummischlauch von Wasser umspült werden, bis das geschlossene Rohr in seine definitive Lage gebracht ist. Andernfalls fällt es sehr schwer, das Rohr durch den Schlauch hindurch zu schieben. Das kleine Glasrohr *F*, welches mit Wasser gefüllt und mit einem kurzen Gummischlauch *G* versehen ist,

[1]) Bei Flüssigkeiten, welche oberhalb 160° sieden, ist ein Kühler nicht erforderlich.

der sich leicht über das geschlossene Rohr schieben lässt, dient dazu, das Gummirohr *E* feucht zu halten. Das zugeschmolzene Rohr kann leicht mit Hilfe des durchbohrten Korkes *H* zentriert werden; dieser Kork wird in seiner Lage durch eine Klammer und ein Stativ gehalten. Wenn das Rohr in der richtigen Lage ist, wird der Druck, unter dem die Flüssigkeit in *C* siedet, langsam gesteigert, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Darauf wird der Stand der Flüssigkeit abgelesen. Nach zwei oder drei Minuten wird eine zweite Ablesung gemacht; wenn das Volum der Flüssigkeit abgenommen hat, so werden die Ablesungen fortgesetzt, bis das Volum konstant geworden ist.

Bei niedrigen Temperaturen wird das Volum der Flüssigkeit fast sofort konstant, in der Nähe des kritischen Punktes indessen wird die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit viel kleiner, besonders wenn eine einigermassen erhebliche Menge Luft oder eines anderen permanenten Gases in dem Rohre geblieben ist. Die Menge des Gases muss ausserordentlich klein sein, weil sonst die Beobachtungen ungenau werden, wahrscheinlich infolge einer partiellen Kondensation des Dampfes auf den Rohrwänden.

Wenn die Ablesungen konstant geworden sind, dann wird der Druck von neuem ein wenig erhöht, bis die gewünschte nächste höhere Temperatur sich eingestellt hat; dabei muss man darauf achtgeben, dass die Dampfkolonne nicht unter das obere Ende des geschlossenen Rohres sinkt.

Wenn das obere Ende des Rohres sich abkühlt, so tritt dort Kondensation auf, und es liegt die Gefahr vor, dass ein Teil der Flüssigkeit an den Wänden der Röhre haften bleibt, so dass das Volum der Flüssigkeit zu klein gefunden wird.

Aus demselben Grunde ist es erforderlich, beim Beginn des Versuches in der oben beschriebenen Art vorzugehen: wenn nämlich das Rohr von vorn herein in die endgültige Lage gebracht wäre, so würde die Flüssigkeit zu sieden anfangen und sich am oberen Ende des Rohres kondensieren.

III. Aus den Isothermen; die Punkte, wo die Kurven, welche dem ungesättigten Dampf entsprechen, die horizontalen Dampfdrucklinien schneiden, geben die Volumina des gesättigten Dampfes.

Die Logarithmen der Volumina wurden in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur als Kurve aufgetragen und die abgeglichenen Werte aus der Kurve abgelesen. Diese, sowie die Werte, welche nach den drei oben beschriebenen Methoden erhalten worden sind, finden sich in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Orthobarische Volumina von 1 g Dampf.

Temp.	Im Druckapparat				Im zugeschmolzenen Rohr		Aus den Isothermen	Mittel	Aus der Kurve
	II.	III.	IV.	V.	I.	II.			
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
10·8°	—	—	—	—	—	—	591·5 [1])	591·5	
10	—	—	—	—	—	—	—	—	607·5
20	—	—	—	—	—	—	—	—	424·0
30	—	—	—	—	301	—	304·5	303	303·0
40	—	—	—	—	224	—	223·0	223·5	223·2
50	—	—	—	—	168·5	—	168·0	168·2	167·6
60	—	—	—	—	128·0	—	128·0	128·0	127·9
70	—	—	—	—	98·4	—	99·00	98·7	98·9
80	—	—	—	—	77·7	—	77·95	77·8	77·9
90	—	—	—	—	61·8	—	61·87	61·85	61·85
100	—	—	—	—	49·65	—	49·35	49·5	49·45
110	—	—	38·9	39·6	39·85	40·2	39·83	39·7	39·80
120	—	—	32·3	32·3	—	32·6	32·20	32·35	32·20
130	—	—	26·05	·26·05	—	26·3	26·10	26·10	26·10
140	21·00	21·20	21·10	21·05	—	21·15	21·15	21·10	21·15
150	17·13	17·18	17·13	—	—	17·19	17·14	17·15	17·14
160	13·69	13·71	13·73	—	—	13·69	13·72	13·71	13·72
170	10·73	10·73	—	—	—	10·72	10·73	10·73	10·71
176	—	9·075	—	—	—	—	9·07	9·07	9·08
180	7·952	—	—	—	—	7·955	7·95	7·952	7·95
183	—	7·045	—	—	—	—	7·035	7·040	7·05
185	6·348	—	—	—	—	6·375	6·35	6·354	6·355
186	—	5·963	—	—	—	5·963	—	5·963	5·965
187	5·453	—	—	—	—	—	—	5·453	5·455
187·4	—	5·126	—	—	—	—	—	5·126	5·125
187·8 [2])	—	—	—	—	—	—	—	4·266	4·266

Volumina von einem Gramm Flüssigkeit und ungesättigten Dampfes.

Es wurden acht Versuchsreihen im Druckapparat gemacht.

Versuchsreihe	Isopentanpräparat	Menge des Isopentans	Versuchsresultate.
I.	A.	0·30244 g	Volumina der Flüssigkeit bis zu 150°
II. III.	A.	0·09504 0·11516	Volumina der Flüssigkeit bis zum kritischen Punkt; einige Volumina des ungesättigten Dampfes bei und oberhalb 176°; Volumina oberhalb des kritischen Punktes bis zu 280°.
IV. V.	A. B.	0·03405 0·03010	Volumina des ungesättigten Dampfes von 140° bis zum kritischen Punkt; Volumina oberhalb des kritischen Punktes bis zu 280°.
VI.	B.	0·00888	Volumina des Dampfes bei und oberhalb 90°.
VII.	B.	0·003743	" " " " " " 50°.
VIII.	B.	0·001225	" " " " " " 30°.

[1]) Nach Bestimmungen im modifizierten Hofmannschen Apparat (Young und Thomas).

[2]) Nach der Methode von Cailletet und Mathias.

In den Versuchsreihe VI—VIII wurden die Volumina bei Temperaturen bis hinauf zu 280° bestimmt.

Korrektion der Drucke. Ausser der Korrektion für die verschiedenen Höhen der Quecksilbersäulen, der Ausdehnung der heisseren Säule und für die Abweichung der Luft vom Boyleschen Gesetz giebt es noch eine Fehlerquelle, welche bei den höchsten Temperaturen bemerkbar wird, ihrer Grösse nach aber schwer zu schätzen ist, nämlich die Korrektion für den Dampfdruck des Quecksilbers.

Experimentell wurde gefunden, dass der Quecksilberdampf durch eine Flüssigkeitssäule mit äusserst geringer Geschwindigkeit dringt; deshalb ist bei den Messungen des Dampfdruckes von Isopentan oder anderen Stoffen mit noch viel höheren kritischen Temperaturen keinerlei diesbezügliche Korrektion angebracht.

Wenn dagegen nur noch Gas oberhalb des Quecksilbers ist, so diffundiert der Quecksilberdampf, wenn auch langsam, hinein; die Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit sinkendem Druck des Gases. Selbst mit ganz kleinen Mengen von Isopentan bei sehr grossem Volum (wenn der Druck des Gases nur wenig über eine Atmosphäre beträgt) wurde das Maximum des Druckes bei 280° erst nach ca. vierstündigem Erhitzen erreicht. Sicherlich wird mit grösseren Substanzmengen die erforderliche Zeit ebenfalls stark wachsen, und da in Anbetracht anderweitiger Arbeit es für mich unmöglich war, das Rohr mehr als vier oder fünf Stunden hintereinander zu erhitzen, so blieb mir nichts übrig, als den Druck, welchen der Quecksilberdampf ausübte, angenähert zu schätzen.

Bei den Bestimmungen des Volums von 1 g ungesättigtem Dampf wurden die Bestimmungen stets bei abnehmendem Volum gemacht, und bei den höheren Temperaturen wurde das Rohr mehrere Stunden mit der Substanz bei ihrem grössten Volum erhitzt. In kurzen Zwischenräumen wurden Ablesungen gemacht und die erhaltenen Zahlen, in ihrer Abhängigkeit von der Zeit, in ein Koordinatennetz eingetragen, um eine Vorstellung von der Geschwindigkeit der Druckzunahme zu erhalten.

Die Zeitkurven bei 280° für die letzten drei Versuchsreihen sind in Fig. 2 gegeben. Wie aus derselben zu ersehen ist, steigt der Druck in der Versuchsreihe VIII anfangs sehr rasch, nach zwei Stunden dagegen ist die Geschwindigkeit schon sehr klein geworden, und nach vier Stunden ist der Druck praktisch konstant. Der Dampfdruck des Quecksilbers beträgt bei 280° 158 mm; die beobachtete Zunahme des Druckes ist 85 mm. Der Unterschied erklärt sich zweifellos dadurch,

dass mit den Ablesungen nicht früher begonnen werden konnte, als bis das Rohr eine kurze Zeit bereits erhitzt worden war.

In der Versuchsreihe VII stieg der Druck anfangs nicht so rasch, wie in der Versuchsreihe VIII und wurde auch erst nach sechsstündigem Erhitzen des Rohres angenähert konstant. Die gesamte Druckzunahme betrug in diesem Falle 110 mm.

In der Versuchsreihe VI war die Geschwindigkeit der Druckzunahme viel kleiner als in den Serien VII und VIII; nach fünf Stunden war der Druck noch lange nicht konstant geworden. Die letzte Ablesung zeigte einen um 78 mm höheren Druck als die erste.

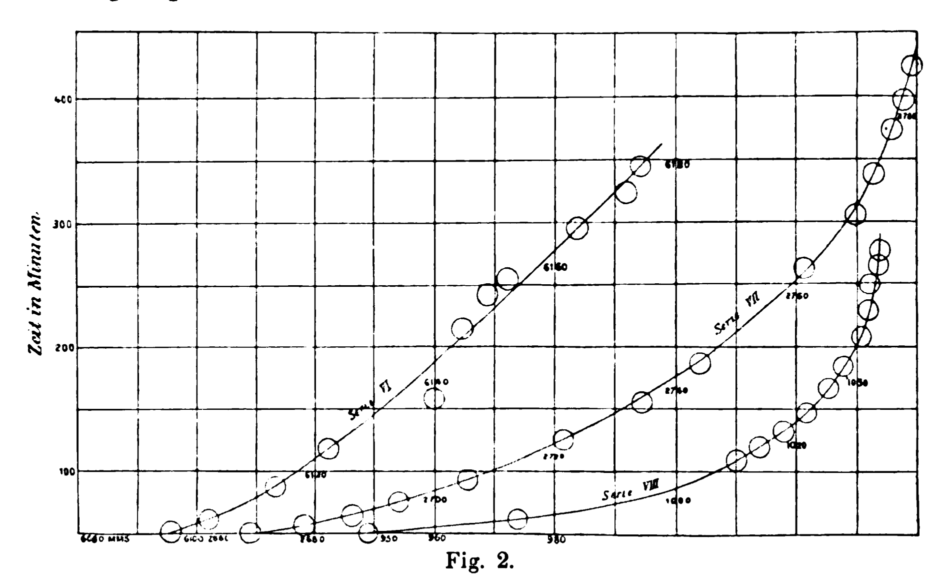


Fig. 2.

Es scheint, dass mit den beiden kleinsten Mengen von Isopentan der Quecksilberdampf nach einer genügend langen Zeit seinen vollen Druck ausübt. Bei Anwendung grösserer Mengen dagegen wurde das Maximum des Druckes nicht erreicht. Es scheint ferner, dass, wenn über dem Quecksilber eine Flüssigkeitssäule sich befindet, der Metalldampf keinen merklichen Druck ausübt.

Ich nahm an, dass in den Versuchsreihen II und III der Dampfdruck des Quecksilbers bis zu ein Viertel des maximalen Wertes betrug; in den Versuchsreihen IV und V bis zur Hälfte; in der Versuchsreihe VI bis zu drei Viertel, und dass in den beiden letzten Versuchsreihen das Quecksilber seinen vollen Dampfdruck ausübte[1]).

[1]) In der Versuchsreihe VII wurde das Rohr sechs Stunden lang bei 250° und 280° erhitzt und mehr als vier Stunden bei 200° und 220°.



Die Zeitkurven für die Versuchsreihen VII und VIII zeigen, dass der Fehler, welcher durch die Annahme verursacht wird, dass der Quecksilberdampf seinen vollen Druck ausübt, nicht mehr als 1 oder 2 mm in der Versuchsreihe VIII und 3 oder 4 mm in der Versuchsreihe VII betragen kann; es ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass in den anderen Versuchsreihen der Fehler mehr als ein Viertel des maximalen Dampfdruckes des Quecksilbers betragen kann. In der Versuchsreihe VI z. B. war sicherlich der thatsächlich vom Quecksilberdampf ausgeübte Druck grösser als die Hälfte und kleiner als der gesamte Maximaldruck. Bei 280° beträgt der Dampfdruck des Quecksilbers 158 mm, die direkt gemessene Dampfdruckzunahme 78 mm; ich nahm an, dass in diesem Versuche der Dampfdruck des Quecksilbers 118 mm betrug. Der Fehler ist folglich sicher kleiner als 40 mm. Beim grössten Volum betrug der unkorrigierte Druck 6174 mm, so dass der Fehler im schlimmsten Falle unterhalb 0·7 % bliebe.

Dieses ist bei weitem der ungünstigste Fall, da der Dampfdruck des Quecksilbers mit fallender Temperatur sehr rasch abnimmt, während der gesamte Druck bei grösseren Isopentanmengen relativ steigt. So z. B. berechnet sich für 260° (Versuchsreihe VI) der Maximalfehler zu 0·4 %; bei 240° zu 0·25 %; bei 200° zu 0·08 %, während er bei 280° (Versuchsreihe V) ein wenig mehr als 0·2 % und bei 280° (Versuchsreihe III) weniger als 0·1 % beträgt.

Bei Temperaturen oberhalb 150° wurde das Mantelrohr vor Stössen und vor Strahlungsverlust durch ein äusseres, cylindrisches Glasrohr, welches 8—10 mm weiter als das Mantelrohr war, geschützt; am oberen Ende war der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren mit Asbest verstopft, um eine aufwärtsgehende Luftströmung zu verhindern, welche andernfalls entstanden wäre. Es war noch möglich, dass das Rohr mit Isopentan durch Strahlung Wärme verlor, und dass infolge dessen seine Temperatur ein wenig zu niedrig war.

Um zu konstatieren, ob dieses der Fall ist, wurde nach der 11. Ablesung bei 280° in der Versuchsreihe VIII das äussere Glasrohr mit Asbestpapier bedeckt. Man kann sich davon überzeugen, dass die beiden letzten Ablesungen mit dem doppelt geschützten Rohr sehr gut in die Zeitkurve, welche aus den vorangegangenen Ablesungen konstruiert ist, hineinpassen.

Ähnliche Versuche wurden auch mit den grösseren Isopentanmengen gemacht, indes konnte in keinem einzigen Falle irgend welche Änderung beobachtet werden, wenn das äussere Rohr mit Asbest bedeckt wurde. Man kann daraus schliessen, dass bis zu 280° das cylindrische Glasrohr genügend Schutz gegen Strahlung bietet.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Volumina eines Grammes Flüssigkeit und eines Grammes ungesättigten Dampfes.

Versuchsreihe 1.

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
10°	790	1·5890	40°	50790	1·6415	80°	38910	1·7675
	4030	1·5870	(Forts.)	54990	1·6385	(Forts.)	44000	1·7625
	7960	1·5850	50°	1530	1·7005		50700	1·7565
	11520	1·5840		5290	1·6975		54890	1·7525
	15140	1·5825		8080	1·6950	90°	4290	1·8475
	20070	1·5810		11680	1·6925		6000	1·8450
	26310	1·5780		15360	1·6900		8110	1·8420
	32720	1·5755		20350	1·6870		11710	1·8365
	38350	1·5735		26670	1·6830		15400	1·8315
	43360	1·5715		33170	1·6785		20400	1·8255
	49970	1·5685		38870	1·6740		26720	1·8170
	54100	1·5675		43960	1·6710		33230	1·8090
15·6°	810	1·6025		50660	1·6675		38950	1·8025
	4100	1·6015		54840	1·6655		44040	1·7975
	8110	1·5995	60°	2040	1·7330		50750	1·7910
	11720	1·5975		5300	1·7305		54940	1·7860
	15420	1·5960		8090	1·7275	100°	5360	1·8945
	20430	1·5945		11690	1·7245		8130	1·8900
	26760	1·5915		15370	1·7215		11730	1·8830
	33300	1·5885		20360	1·7180		15410	1·8765
	39040	1·5855		26680	1·7125		20410	1·8690
	44150	1·5835		33180	1·7080		26740	1·8590
	50880	1·5820		38870	1·7035		33240	1·8500
	55080	1·5795		43960	1·7000		38960	1·8420
30°	820	1·6415		50650	1·6955		44050	1·8355
	4110	1·6385		54840	1·6920		50760	1·8270
	8110	1·6365	70°	2690	1·7680		54950	1·8225
	11730	1·6345		5300	1·7660	110°	6580	1·9455
	15410	1·6325		8100	1·7620		8460	1·9405
	20430	1·6300		11700	1·7590		11740	1·9335
	26770	1·6265		15380	1·7550		15420	1·9260
	33300	1·6235		20380	1·7515		20420	1·9170
	39020	1·6205		26710	1·7450		26750	1·9050
	44130	1·6185		33210	1·7395		33260	1·8945
	50860	1·6155		38920	1·7345		38990	1·8845
	55050	1·6135		44020	1·7310		44100	1·8765
40°	1110	1·6700		50720	1·7260		50800	1·8670
	4110	1·6680		54910	1·7220		54990	1·8610
	8100	1·6660	80°	3390	1·8045	120°	8020	2·0040
	11710	1·6630		5620	1·8020		10310	1·9970
	15390	1·6610		8090	1·7990		15400	1·9835
	20400	1·6580		11690	1·7955		20390	1·9705
	26740	1·6535		15360	1·7910		26700	1·9560
	33250	1·6505		20360	1·7855		33200	1·9420
	38980	1·6470		26880	1·7795		38900	1·9305
	44070	1·6445		33200	1·7730		43990	1·9215

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
120°	50700	1·9105	130°	54950	1·9485	150°	13800	2·2490
(Forts.)	54880	1·9035	140°	11640	2·1525		15370	2·2365
130°	9670	2·0720		13030	2·1450		17740	2·2190
	11740	2·0640		15360	2·1320		20340	2·2010
	15420	2·0505		20330	2·1100		26620	2·1645
	20430	2·0330		26610	2·0835		33100	2·1335
	26750	2·0150		33070	2·0615		38780	2·1110
	33260	1·9975		38740	2·0440		43840	2·0920
	38970	1·9835		43800	2·0290		50520	2·0700
	44070	1·9710		50460	2·0120		54680	2·0580
	50770	1·9570		54620	2·0015			

Versuchsreihe II.

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
30°	800	1·642	110°	15300	1·927	180°	36130	2·439
	7920	1·637	(Forts.)	31660	1·897	(Forts.)	40550	2·388
	15180	1·632		47180	1·872		46260	2·338
	31400	1·624	120°	8020	2·003	185°	24000	3·183
	46780	1·617		10190	1·999		24260	3·082
40°	1100	1·670		20340	1·970		25170	2·928
	7900	1·667		31690	1·946		27220	2·773
	15140	1·661		47200	1·916		29640	2·673
	31350	1·652	130°	9685	2·072		32530	2·594
	46710	1·643		15340	2·048		36060	2·522
50°	1535	1·700		25710	2·019		40470	2·458
	7930	1·695		36770	1·989		46170	2·395
	15200	1·690		47250	1·966	187·8°	24900	5·739
	31450	1·678	140°	11640	2·156	(kritisch)	24960	5·371
	46860	1·669		15230	2·133		24990	4·999
60°	2037	1·734		25540	2·090		25000	4·628
	7930	1·729		36620	2·050		25010	4·258
	15200	1·723		46920	2·021		25020	3·892
	31450	1·710	150°	13800	2·252		25070	3·523
	46870	1·698		17630	2·219		25190	3·339
70°	2656	1·768		25560	2·168		25650	3·156
	7930	1·762		36650	2·118		26670	2·974
	15190	1·754		46950	2·081		29110	2·791
	31430	1·742	160°	16320	2·378		31330	2·700
	46830	1·728		17380	2·360		34600	2·608
80°	3385	1·806		19950	2·329		39480	2·517
	8010	1·799		25200	2·279		46740	2·426
	15340	1·791		31100	2·237	190°	25550	5·739
	31720	1·774		36130	2·205		25660	5·371
	47250	1·759		40560	2·182		25760	4·999
90°	4280	1·847		46270	2·156		25860	4·628
	8000	1·842	170°	19110	2·555		25880	4·258
	15310	1·832		20580	2·512		25930	3·892
	31680	1·811		25200	2·425		26170	3·523
	47220	1·793		31100	2·354		26410	3·340
100°	5350	1·894		36130	2·307		26980	3·156
	7990	1·888		40540	2·275		28230	2·974
	15300	1·875		46270	2·238		29300	2·882
	31660	1·853	180°	22270	2·859		30930	2·792
	47170	1·833		23440	2·756		33300	2·700
110°	6583	1·945		27260	2·602		36820	2·608
	8000	1·943		31100	2·517		41900	2·518

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
190°	49310	2·426	210°	32350	5·002	230°	43970	3·896
195°	27010	5·740	(Forts.)	33020	4·631	(Forts.)	45460	3·712
	27220	5·372		33790	4·261		46230	3·619
	27430	5·000		34830	3·894		47290	3·526
	27630	4·629		35500	3·710		48420	3·435
	27840	4·259		36420	3·525	240°	39350	5·747
	28100	3·892		37730	3·341		40620	5·378
	28610	3·523		39640	3·158		42140	5·006
	29130	3·340		41000	3·066		43840	4·634
	30090	3·157		42710	2·975		44870	4·449
	31790	2·974		44980	2·884		45980	4·264
	33150	2·883		48020	2·793		47280	4·080
	35110	2·792	220°	33910	5·744		48020	3·989
	37900	2·700		34700	5·375		48800	3·897
	41810	2·609		35570	5·003	250°	42020	5·748
	47470	2·518		36540	4·632		43600	5·379
200°	28410	5·741		37790	4·262		45420	5·007
	28720	5·372		38540	4·078		46480	4·821
	29070	5·001		39410	3·895		47510	4·635
	29420	4·630		40440	3·711		48150	4·543
	29790	4·260		41750	3·525		48760	4·450
	30340	3·893		43620	3·342	260°	44670	5·749
	31180	3·524		44830	3·250		45570	5·565
	31970	3·340		46250	3·159		46490	5·381
	33240	3·157		48060	3·067		47550	5·194
	35450	2·975	230°	35620	5·745		48080	5·102
	37070	2·883		37700	5·377		48660	5·008
	39380	2·792		38860	5·004	270°	47380	5·751
	42490	2·701		40160	4·633		47880	5·659
	46880	2·609		41780	4·263		48400	5·566
210°	31170	5·742		42800	4·079		48830	5·475
	31740	5·374						

Versuchsreihe III.

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
160°	16320	2·377	176°	21810	2·660	183°	32430	2·550
	16420	2·375	(Forts.)	23320	2·602	(Forts.)	35950	2·490
	18220	2·350		25090	2·551		40350	2·429
	20440	2·325		27130	2·508		46040	2·372
	23290	2·296		29550	2·467		49570	2·343
	27110	2·264		32450	2·426		53680	2·314
	32420	2·227		35970	2·383	186°	23900	7·177
	38010	2·193		40370	2·340		24030	6·954
	43000	2·170		46070	2·298		24130	6·731
	49570	2·140		49610	2·273		24230	6·507
	53680	2·126		53710	2·249		24290	6·282
170°	19120	2·555	183°	23160	7·397		24360	6·057
	19290	2·545		23210	7·286		24370	{ 5·963
	20470	2·513		23260	7·176		"	{ 3·303
	23320	2·455		23300	7·064		25110	3·030
	27120	2·399		23310	{ 7·045		26080	2·902
	32430	2·339		"	{ 3·020		27150	2·822
	38020	2·292		23320	3·008		28300	2·757
	43010	2·258		24160	2·883		29560	2·704
	49580	2·218		25080	2·805	187·4°	24350	6·954
	53680	2·199		27120	2·698		24570	6·508
176°	20970	2·707		29530	2·619		24740	6·057

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
187·4°	24800	5·832	183·3°	25190	4·492	200°	46900	2·609
(Forts.)	24840	5·608	(Forts.)	25190	4·268	(Forts.)	53160	2·516
	24870	5·384		25210	4·046	205°	28290	6·957
	24880	{5·126		25220	3·824		28820	6·510
	,,	{3·622		25250	3·603		29390	6·060
	24890	3·603		25400	3·382		29960	5·610
	24910	3·492	190°	24920	6·954		30530	5·162
	24990	3·382		25180	6·508		31090	4·718
	25120	3·281		25400	6·058		31780	4·271
	25256	3·205		25590	5·608		32740	3·826
	26079	3·016		25710	5·160		33490	3·605
	26241	2·992		25780	4·716		34560	3·384
	27153	2·900		25850	4·269		36370	3·162
	27313	2·883		25950	3·824		37760	3·052
	28302	2·818		26040	3·603		39660	2·941
	28472	2·807		26300	3·382		42360	2·831
187·75°	24430	6·954		26940	3·160		46260	2·720
(kritisch)	24550	6·731		28560	2·939		52090	2·610
	24640	6·508		30170	2·829	210°	29350	6·958
	24750	6·282		32780	2·718		30000	6·511
	24820	6·057		36810	2·608		30660	6·061
	24880	5·832		43080	2·497		31340	5·611
	24940	5·608		53320	2·387		32030	5·163
	24970	5·384	195°	26050	6·955		32840	4·718
	25000	5·160		26410	6·509		33730	4·271
	25010	4·938		26740	6·059		35040	3·826
	25020	4·716		27050	5·609		36010	3·605
	25030	4·268		27320	5·161		37410	3·384
	25030	3·824		27560	4·717		39580	3·162
187·8°	25040	3·603		27810	4·270		41210	3·052
(kritisch)	25110	3·382		28150	3·825		43500	2·941
	25610	3·160		28450	3·604		46580	2·831
	26140	3·050		28980	3·383		51040	2·720
	26970	2·939		30000	3·161		53910	2·660
	28430	2·829		30880	3·051	220°	31480	6·959
	30790	2·718		32220	2·940		32330	6·513
	34570	2·608		34200	2·830		33260	6·062
	40670	2·497		37150	2·719		34170	5·612
	46050	2·431		41770	2·609		35180	5·164
	49580	2·394		48930	2·498		36330	4·719
	53680	2·361		53150	2·449		37730	4·272
188·0°	24910	6·057	200°	27180	6·956		39720	3·827
	25010	5·608		27630	6·510		41080	3·606
	25070	5·160		28080	6·059		43100	3·385
	25090	4·716		28520	5·609		44460	3·274
	25100	4·492		28890	5·161		46150	3·163
	25100	4·268		29310	4·717		48450	3·053
	25110	4·046		29750	4·270		51170	2·942
	25130	3·824		30410	3·825		53960	2·857
	25160	3·603		30930	3·604	230°	33610	6·961
	25300	3·382		31740	3·383		34650	6·515
188·3°	24940	6·057		33150	3·161		35750	6·064
	25070	5·608		34310	3·051		36940	5·614
	25140	5·160		35910	2·940		38260	5·165
	25170	4·938		38220	2·830		39800	4·720
	25180	4·716		41710	2·719		41750	4·273

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
230°	44440	3·828	250°	39210	6·518	260°	53080	4·388
(Forts.)	46360	3·607	(Forts.)	40760	6·066	270°	41870	6·968
	47640	3·496		42550	5·616		43670	6·522
	49010	3·386		44510	5·168		45690	6·069
	50780	3·275		46890	4·723		48030	5·619
	52880	3·164		48350	4·500		49320	5.395
240°	35700	6·963		49910	4·275		50700	5·170
	36950	6·516		51900	4·053		52230	4·948
	38310	6·065		53000	3·940		53070	4·837
	39750	5·615	260°	39850	6·967	280°	43890	6·970
	41440	5·167		41440	6·520		45940	6·523
	43360	4·721		43240	6·068		48240	6·071
	45930	4·274		45280	5·618		49410	5·846
	47490	4·052		47590	5·169		50770	5·621
	49370	3·829		48920	4·947		52170	5·396
	51780	3·608		50430	4·724		52980	5·284
	53320	3·497		52170	4·501		53760	5·172
250°	37820	6·965						

Versuchsreihe IV.

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
150°	12870	19·39	180°	15400	18·16	185°	23780	6·970
	13120	18·77	(Forts.)	16130	16·90	(Forts.)	23910	6·665
	13370	18·15		16910	15·65		24000	6·355
	13600	17·52		17750	14·40	186°	21260	10·67
160°	13520	19·40		18620	13·15		22290	9·440
	14080	18·15		19540	11·91		23270	8·205
	14670	16·89		20470	10·67		23670	7·585
	14980	16·27		21360	9·440		24010	6·970
	15290	15·64		21770	8·820		24150	6·665
	15610	15·02		22130	8·200		24270	6·355
	15940	14·39		22260	7·955		24350	6·045
	16260	13·77	183°	14900	19·41	187·85°	15190	19·41
170°	14130	19·40		15590	18·16	(kritisch)	15900	18·17
	14740	18·15		16330	16·90		16680	16·91
	15380	16·89		17140	15·65		17510	15·65
	16110	15·64		18000	14·40		18430	14·40
	16850	14·39		18920	13·16		19390	13·16
	17240	13·77		19880	11·91		20400	11·91
	17620	13·16		20870	10·67		21480	10·67
	18020	12·53		21820	9·440		22560	9·440
	18400	11·91		22680	8·205		23570	8·205
	18770	11·29		23030	7·585		24430	6·970
	18940	10·98		23180	7·280		24910	5·740
176°	14480	19·41		23260	7·095		25000	5·125
	15130	18·15	185°	15020	19·41		25020	4·505
	15840	16·90		15720	18·16		25030	3·890
	16600	15·64		16480	16·91	190°	15310	19·41
	17380	14·39		17300	15·65		16040	18·17
	18230	13·15		18190	14·40		16840	16·91
	19090	11·91		19130	13·16		17690	15·65
	19950	10·67		20110	11·91		18600	14·40
	20360	10·05		21130	10·67		19590	13·16
	20750	9·435		22150	9·440		20640	11·91
	20920	9·130		23070	8·205		21750	10·67
180°	14730	19·41		23460	7·585		22880	9·440

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
190°	23940	8·205	220°	18900	16·93	250°	29130	10·69
(Forts.)	24900	6·970	(Forts.)	19960	15·66	(Forts.)	31520	9·455
	25540	5·740		21150	14·41		34340	8·220
	25820	4·505		22430	13·17		37740	6·980
195°	15610	19·42		23870	11·92		42030	5·750
	16370	18·16		25500	10·68		44630	5·130
	17180	16·91		27270	9·450	260°	19320	19·45
	18070	15·65		29250	8·210		20360	18·20
	19030	14·40		31440	6·975		21570	16·94
	20080	13·16		33860	5·745		22910	15·68
	21200	11·91		36930	4·510		24410	14·43
	22400	10·67	230°	17630	19·43		26100	13·18
	23630	9·440		18540	18·18		28050	11·94
	24880	8·205		19560	16·93		30300	10·70
	26020	6·970		20690	15·67		32920	9·460
	26980	5·740		21940	14·42		36050	8·220
	27650	4·505		23350	13·17		39780	6·980
200°	15910	19·42		24930	11·93		44640	5·750
	16680	18·17		26690	10·69		47840	5·135
	17530	16·92		28690	9·450	270°	19880	19·45
	18450	15·65		30940	8·215		20980	18·20
	19470	14·41		33550	6·975		22230	16·95
	20560	13·16		36570	5·745		23610	15·69
	21740	11·92		40630	4·510		24200	14·44
	23030	10·68	240°	18210	19·44		27000	13·19
	24380	9·445		19170	18·19		29080	11·94
	25790	8·205		20250	16·94		31460	10·70
	27140	6·970		21450	15·67		34280	9·460
	28390	5·740		22780	14·42		37690	8·225
	29500	4·505		24300	13·18		41820	6·985
210°	16490	19·42		25980	11·93		47390	5·755
	17310	18·17		27960	10·69		50900	5·135
	18220	16·92		30120	9·455	280°	20410	19·46
	19220	15·66		32690	8·215		21570	18·21
	20300	14·41		35700	6·980		22870	16·95
	21500	13·17		39310	5·745		24340	15·69
	22820	11·92		41540	5·130		26000	14·44
	24280	10·68	250°	18760	19·44		27890	13·19
	25840	9·445		19780	18·19		30070	11·94
	27520	8·210		20920	16·94		32600	10·70
	29300	6·975		22170	15·68		35630	9·465
	31150	5·740		23600	14·43		39280	8·225
	33260	4·505		25190	13·18		43810	6·985
220°	17060	19·43		27010	11·93		49930	5·755
	17930	18·18						

Versuchsreihe V.

140°	11160	22·63	150°	12970	19·10	160°	14620	16·98
	11375	21·93	(Forts.)	13260	18·39	(Forts.)	14970	16·28
	11490	21·58		13550	17·69		15330	15·58
	11595	21·22		13700	17·30		15680	14·88
150°	11920	21·93	160°	12470	21·94		16050	14·17
	12170	21·23		13030	20·53	170°	12990	21·94
	12430	20·52		13600	19·11		13600	20·53
	12700	19·81		14290	17·69		14260	19·11

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
170° (Forts.)	14960	17·70	200° (Forts.)	26890	7·190	240° (Forts.)	39100	5·805
	15740	16·28		27620	6·495		41680	5·105
	16560	14·88		28320	5·800		45050	4·410
	17410	13·47		28970	5·100	260°	17440	21·99
	17850	12·77		29590	4·405		18960	19·87
	18290	12·07	220°	15500	21·97		20780	17·74
	18710	11·37		16760	19·85		22960	15·62
	18930	11·02		18250	17·72		25610	13·50
180°	13500	21·95		19990	15·60		27750	12·10
	14150	20·54		22080	13·49		30260	10·70
	14860	19·12		23660	12·08		33240	9·295
	15640	17·70		25450	10·69		34950	8·595
	16490	16·29		27480	9·285		36850	7·900
	17400	14·88		28580	8·590		39020	7·205
	18390	13·47		29770	7·890		41400	6·505
	19420	12·07		31010	7·195		44270	5·805
	19940	11·37		32320	6·500		47940	5·110
	20470	10·67		33710	5·800		52780	4·410
	20970	9·980		35310	5·100	280°	18390	22·01
	21470	9·280		37240	4·405		20030	19·88
	21900	8·580	240°	16470	21·98		22000	17·75
	22100	8·235		17870	19·86		24390	15·63
200°	14510	21·96		19530	17·73		27350	13·51
	15640	19·84		21480	15·61		29740	12·11
	16970	17·71		23850	13·49		32600	10·71
	18500	15·59		25750	12·09		36030	9·300
	20260	13·48		27890	10·69		38060	8·600
	21570	12·08		30390	9·290		40260	7·905
	23010	10·68		31820	8·590		42890	7·210
	24550	9·280		33370	7.895		45920	6·510
	25310	8·585		35090	7·200		49530	5·810
	26100	7·890		36940	6·500			

Versuchsreihe VI.

90°	3585	76·62	110° (Forts.)	5482	50·37	130° (Forts.)	8083	33·77
	3678	74·24		5933	45·59		8527	31·41
	3786	71·86		6185	43·22		9012	29·05
	3895	69·47		6472	40·85		9553	26·69
	4012	67·07	120°	4079	74·29	140°	4337	74·33
	4135	64·67		4458	67·12		4751	67·16
	4263	62·26		4918	59·91		5242	59·95
100°	3813	74·26		5472	52·75		5856	52·78
	4040	69·49		6167	45·60		6617	45·62
	4297	64·68		6717	40·86		7243	40·88
	4432	62·28		7040	38·50		7977	36·16
	4585	59·88		7376	36·14		8884	31·42
	4739	57·49		7754	33·76		9411	29·06
	4910	55·10		7958	32·59		9993	26·69
	5081	52·73	130°	4206	74·31		10640	24·34
	5271	50·35		4603	67·14		11360	21·98
110°	3946	74·27		5079	59·93	150°	4463	74·35
	4182	69·51		5665	52·76		4887	67·17
	4447	64·70		6396	45·61		5400	59·96
	4749	59·90		6985	40·87		6037	52·79
	5091	55·11		7689	36·15		6830	45·63

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
150°	7498	40.89	180°	9122	36.20	240°	9658	40.98
(Forts.)	8267	36.17	(Forts.)	10240	31.46	(Forts.)	10780	36.25
	9198	31.43		11650	26.72		12180	31.50
	10410	26.70		12500	24.37		14010	26.76
	11110	24.34		13480	22.01		15120	24.40
	11900	21.98		14580	19.64		16440	22.04
	12770	19.63		15890	17.28		18010	19.67
	13740	17.26		17380	14.91		19910	17.30
160°	4589	74.37		19070	12.56		22230	14.94
	5032	67.19	200°	5084	74.45	260°	5805	74.56
	5564	59.98		5577	67.26		6389	67.37
	6224	52.81		6186	60.04		7125	60.13
	7056	45.64		6943	52.86		8022	52.94
	7734	40.90		7893	45.70		9160	45.76
	8564	36.18		8697	40.94		10140	41.00
	9573	31.44		9672	36.21		11330	36.26
	10840	26.71		10890	31.47		12830	31.52
	12430	21.99		12430	26.74		14780	26.77
	13400	19.63		13370	24.38		16000	24.41
	14480	17.26		14460	22.02		17430	22.05
	15660	14.90		15740	19.65		19130	19.68
170°	4713	74.39		17250	17.29		21220	17.31
	5172	67.21		19010	14.92		23760	14.94
	5724	59.99	220°	5317	74.48	280°	6065	74.60
	6403	52.82		5847	67.30		6675	67.40
	7272	45.66		6491	60.07		7453	60.16
	7979	40.91		7294	52.89		8380	52.97
	8844	36.19		8314	45.72		9608	45.79
	9910	31.45		9182	40.96		10660	41.03
	11250	26.71		10220	36.23		11900	36.28
	12050	24.36		11530	31.49		13490	31.53
	12960	22.00		13210	26.75		15580	26.79
	14010	19.64		14250	24.39		16870	24.43
	15200	17.27		15450	22.03		18410	22.06
	16540	14.90		16880	19.66		20250	19.69
	18000	12.55		18580	17.30		22520	17.32
180°	4834	74.41		20620	14.93		25330	14.95
	5302	67.22	240°	5562	74.52		27040	13.76
	5876	60.01		6119	67.34		28980	12.59
	6583	52.83		6807	60.10		31240	11.40
	7484	45.67		7657	52.92		34870	10.21
	8222	40.92		8740	45.74		37030	9.02

Versuchsreihe VII.

50°	1427	181.60	60°	1927	136.25	80°	1627	176.10
	1471	175.95	(Forts.)	2001	130.60		1731	164.75
	1514	170.30	70°	1575	176.05		1851	153.35
60°	1479	181.65		1679	164.70		1986	141.95
	1524	176.00		1793	153.30		2146	130.65
	1570	170.35		1924	141.90		2332	119.40
	1620	164.70		2077	130.60		2552	108.05
	1676	159.00		2253	119.35		2813	96.83
	1732	153.30		2354	113.70		2965	91.24
	1793	147.60		2462	108.05		3134	85.64
	1858	141.90		2583	102.45		3321	79.99

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
90°	1681	176·10	130°	2076	159·25	200°	3108	125·45
	1848	159·10	(Forts.)	2313	142·20	(Forts.)	3571	108.40
	2054	142·05		2608	125·20		3962	97·13
	2311	125·05		2984	108·20		4452	85·90
	2639	108·10		3303	96·96		5066	74·66
	2913	96·86		3698	85·75		5888	63·43
	3252	85·66		4193	74·52		7025	52·23
	3448	80·04		4841	63·32	220°	2330	176·75
	3669	74·44		5717	52·14		2575	159·70
	3923	68·85	140°	1936	176·35		2877	142·50
	4209	63·25		2133	159·30		3253	125·50
100°	1732	176·15		2377	142·25		3738	108·45
	1906	159·15		2681	125·25		4156	97·18
	2120	142·10		3071	108·25		4666	85·95
	2388	125·10		3401	96·98		5318	74·70
	2727	108·15		3808	85·78		6176	63·46
	3012	96·88		4326	74·54		7381	52·26
	3360	85·68		5000	63·34	250°	2477	176·90
	3803	74·46		5914	52·16		2741	159·80
	4368	63·27	160°	2035	176·45		3068	142·60
	5126	52·10		2242	159·40		3469	125·60
110°	1784	176·20		2503	142·35		3984	108·55
	1963	159·20		2824	125·35		4431	97·26
	2185	142·10		3238	108·30		4979	86·01
	2461	125·10		3591	97·03		5679	74·76
	2816	108·15		4023	85·82		6620	63·51
	3113	96·91		4577	74·58		7211	57·92
	3474	85·70		5296	63·37		7910	52·30
	3943	74·48		6292	52·18		8781	46·68
	4534	63·29	180°	2132	176·55		9871	41·06
	5328	52·11		2353	159·50		11275	35·44
120°	1837	176·25		2625	142·35	280°	2622	177·00
	2020	159·20		2966	125·35		2912	159·90
	2251	142·15		3405	108·35		3252	142·75
	2537	125·15		3775	97·08		3680	125·70
	2902	108·20		4239	85·86		4234	108·65
	3209	96·93		4822	74·62		4712	97·33
	3590	85·72		5590	63·40		5303	86·08
	4065	74·50		6654	52·20		6043	74·81
	4687	63·30	200°	2231	176·65		7065	63·56
	5530	52·13		2463	159·60		8459	52·34
130°	1886	176·30		2751	142·45			

Versuchsreihe VIII.

30°	776	321·2	50°	903	295·6	60°	1199	227·3
	797	312·6	(Forts.)	1015	261·4	(Forts.)	1290	210·2
	816	304·0		1082	244·3		1397	193·1
40°	786	329·9		1158	227·2		1524	176·1
	827	312·7		1246	210·1		1673	159·0
	873	295·5		1348	193·0		1857	141·9
	924	278·5		1468	176·0		1964	133·4
	980	261·4	60°	799	347·4	70°	825	347·4
	1044	244·2		839	330·1		866	330·2
	1117	227·1		933	295·7		965	295·7
50°	814	330·0		1049	261·5		1085	261·6

Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm	Temp.	Druck mm	Volum ccm
70°	1239	227·3	120°	1254	261·9	200°	964	417·8
(Forts.)	1334	210·2	(Forts.)	1435	227·6	(Forts.)	1098	366·0
	1444	193·1		1547	210·5		1209	331·2
	1574	176·1		1678	193·4		1349	296·8
	1732	159·0		1834	176·4		1521	262·5
	1922	142·0		2020	159·3		1744	228·1
	2164	124·9		2248	142·1		1880	211·0
80°	812	364·8		2536	125·0		2041	193·8
	893	330·2	140°	838	417·1		2233	176·7
	993	295·8		956	365·4		2466	159·6
	1118	261·7		1053	330·7	220°	861	487·8
	1277	227·4		1172	296·3		966	435·4
	1377	210·3		1321	262·1		1093	383·4
	1492	193·2		1513	227·7		1261	331·4
	1627	176·2		1632	210·6		1407	297·0
	1789	159·1		1770	193·5		1587	262·6
	1988	142·0		1933	176·5		1820	228·2
	2236	124·9		2133	159·3		1963	211·0
90°	835	364·9		2377	142·2		2130	193·9
	920	330·3		2684	125·1		2332	176·8
	1024	295·9	160°	847	434·7		2573	159·7
	1152	261·7		958	382·8	250°	854	523·0
	1317	227·4		1107	330·9		915	488·2
	1418	210·3		1233	296·4		1025	435·8
	1537	193·2		1388	262·2		1161	383·6
	1678	176·2		1591	227·8		1340	331·6
	1846	159·1		1716	210·7		1495	297·2
	2054	142·0		1861	193·6		1686	262·8
	2314	124·9		2036	176·6		1934	228·3
100°	822	382·2		2247	159·4		2088	211·2
	860	365·0		2503	142·3		2269	194·0
	947	330·4		2825	125·2		2480	177·0
	1054	296·0	180°	853	452·3		2740	159·8
	1186	261·8		963	400·2	280°	876	540·8
	1357	227·5		1051	365·7		970	488·5
	1462	210·4		1159	331·1		1084	436·1
	1584	193·2		1290	296·6		1230	384·0
	1732	176·3		1455	262·4		1420	331·9
	1904	159·2		1677	228·0		1583	297·4
	2120	142·1		1800	210·8		1786	263·0
	2389	124·9		1951	193·7		2049	228·5
120°	832	399·6		2135	176·7		2213	211·4
	909	365·2		2358	159·5		2402	194·2
	1002	330·5		2625	142·3		2631	177·1
	1113	296·1		2970	125·2		2907	159·9
			200°	857	470·1			

Kritisches Volum und kritische Dichte.

Durch direkte Messungen lässt sich das kritische Volum nicht genau bestimmen. Es kann indes aus der kritischen Dichte berechnet werden, welche ihrerseits mit grosser Genauigkeit nach der Methode

von Cailletet und Mathias (Compt. rend. **102**, 1202; **104**, 1563; Mathias, ibid. **115**, 35) berechnet werden kann.

In der folgenden Tabelle sind die Dichten (die Massen von 1 ccm) für Flüssigkeit und gesättigten Dampf, sowie die mittleren Dichten für eine Reihe von Temperaturen zusammengestellt; ausserdem sind die aus der Formel $D = 0{\cdot}3197 - 0{\cdot}000454\,t$ berechneten mittleren Dichten angegeben.

Tabelle 6.

Temperatur	Dichte				
	Flüssigkeit	Gesättigter Dampf	Mittel	Berechnet	$\varDelta \times 10{\cdot}000$
10°	0·6295	0·0016	0·3156	0·3152	— 4
20	0·6196	0·0024	0·3110	0·3106	— 4
30	0·6092	0·0033	0·3062	0·3061	— 1
40	0·5988	0·0045	0·3017	0·3015	— 2
50	0·5881	0·0060	0·2970	0·2970	0
60	0·5769	0·0078	0·2924	0·2924	0
70	0·5656	0·0101	0·2878	0·2879	+ 1
80	0·5540	0·0128	0·2834	0·2834	0
90	0·5413	0·0162	0·2787	0·2788	+ 1
100	0·5278	0·0203	0·2741	0·2743	+ 2
110	0·5140	0·0251	0·2695	0·2697	+ 2
120	0·4991	0·0311	0·2651	0·2652	+ 1
130	0·4826	0·0383	0·2605	0·2607	+ 2
140	0·4642	0·0473	0·2557	0·2561	+ 4
150	0·4445	0·0583	0·2514	0·2516	+ 2
160	0·4206	0·0729	0·2468	0·2470	+ 2
170	0·3914	0·0932	0·2423	0.2425	+ 2
176	0·3694	0·1103	0·2398	0·2398	0
180	0·3498	0·1258	0·2378	0·2380	+ 2
183	0·3311	0·1422	0·2366	0·2366	0
185	0·3142	0·1575	0·2358	0·2357	— 1
186	0·3028	0·1677	0·2353	0·2352	— 1
187	0·2857	0·1834	0·2346	0·2348	+ 2
187·4	0·2761	0·1951	0·2356	0·2346	— 10
kritisch 187·8°	—	—	—	0·2344	

Kritisches Volum von einem g 4·266 ccm.
Kritisches Molekular-Volum 306·5 ccm.

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Dichtemitteln innerhalb eines so grossen Temperaturintervalles, in diesem und in vielen anderen Fällen, rechtfertigt die sehr kleine Extrapolation bis zur kritischen Temperatur. Die mittlere Dichte bei dieser Temperatur (187·8°) berechnet sich aus der Formel zu 0·2344, und dieses ist die kritische Dichte, weil bei der kritischen Temperatur der Unterschied zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf nicht mehr besteht. Das kritische Volum von 1 g, berechnet aus der Dichte, beträgt 4·266 ccm.

Theoretische Schlüsse.

Beziehung zwischen Druck und Temperatur bei konstantem Volum. Isochoren.

Für die grösseren Volumina (von 1 g) wurden die Drucke, welche bestimmten Volumina entsprechen, aus den Isothermen abgelesen, die nach den bereits mitgeteilten Daten gezeichnet waren. Bei kleineren Volumina war indes diese Methode nicht anwendbar. Es wurden deshalb zuerst Isobaren gezeichnet, und die zu bestimmten Volumen zu-

Tabelle 6.

Isobaren konstruiert nach den Isothermen.

Druck in m	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52	56
Temp.	Volum in ccm													
10	1·5871	1·5854	1·5838	1·5820	1·5806	1·5790	1·5773	1·5757	1·5742	1·5726	1·5711	1·5696	1·5682	1·5667
15·6	1·6012	1·5994	1·5976	1·5959	1·5941	1·5923	1·5906	1·5889	1·5872	1·5856	1·5839	1·5821	1·5806	1·5791
30	1·6388	1·6366	1·6344	1·6322	1·6300	1·6280	1·6260	1·6240	1·6220	1·6202	1·6184	1·6166	1·6149	1·6131
40	1·6681	1·6655	1·6630	1·6605	1·6581	1·6556	1·6533	1·6510	1·6487	1·6465	1·6444	1·6423	1·6402	1·6382
50	1·6984	1·6953	1·6924	1·6896	1·6868	1·6841	1·6814	1·6788	1·6763	1·6739	1·6715	1·6691	1·6668	1·6645
60	1·7312	1·7277	1·7244	1·7210	1·7179	1·7148	1·7116	1·7086	1·7057	1·7027	1·6999	1·6971	1·6944	1·6916
70	1·7666	1·7625	1·7585	1·7547	1·7510	1·7474	1·7440	1·7405	1·7372	1·7339	1·7306	1·7275	1·7244	1·7212
80	1·8038	1·7992	1·7948	1·7904	1·7861	1·7820	1·7780	1·7740	1·7700	1·7663	1·7625	1·7589	1·7552	1·7516
90	1·8477	1·8420	1·8364	1·8309	1·8255	1·8203	1·8154	1·8106	1·8060	1·8014	1·7974	1·7934	1·7893	1·7749
100	—	1·8896	1·8825	1·8760	1·8695	1·8634	1·8576	1·8516	1·8460	1·8406	1·8356	1·8306	1·8256	1·8008
110	—	1·9417	1·9334	1·9253	1·9176	1·9102	1·9029	1·8961	1·8895	1·8830	1·8771	1·8710	1·8652	1·8596
120	—	2·0037	1·9922	1·9815	1·9713	1·9615	1·9527	1·9445	1·9365	1·9287	1·9215	1·9150	1·9083	1·9015
130	—	—	2·0630	2·0485	2·0350	2·0230	2·0115	2·0005	1·9910	1·9810	1·9715	1·9630	1·9540	1·9463
140	—	—	2·1512	2·1290	2·1105	2·0940	2·0787	2·0650	2·0520	2·0405	2·0287	2·0185	2·0085	1·9987
150	—	—	—	2·2317	2·2035	2·1782	2·1565	2·1385	2·1210	2·1050	2·0912	2·0780	2·0655	2·0537
160	—	—	—	—	2·3285	2·2900	2·2575	2·2305	2·2062	2·1852	2·1657	2·1485	2·1322	2·1180
170	—	—	—	—	2·5252	2·4485	2·3882	2·3450	2·3080	2·2777	2·2512	2·2270	2·2057	2·1872
176	—	—	—	—	—	2·5800	2·4925	2·4315	2·3835	2·3440	2·3112	2·2837	2·2585	2·2362
180	—	—	—	—	—	2·7230	2·5835	2·5005	2·4405	2·3985	2·3550	2·3245	—	—
183	—	—	—	—	—	2·9050	2·6645	2·5590	2·4890	2·4335	2·3912	2·3550	2·3250	2·3000
185	—	—	—	—	—	3·1830	2·7345	2·6050	2·5270	2·4645	2·4165	—	—	—
186	—	—	—	—	—	—	2·7725	—	—	—	—	—	—	—
187·4	—	—	—	—	—	—	2·8360	—	—	—	—	—	—	—
187·8	—	—	—	—	—	—	2·8585	2·6770	2·5790	2·5075	2·4550	2·4115	2·3745	2·3445
190	—	—	—	—	—	—	—	2·7440	2·6260	2·5480	2·4880	2·4405	2·4000	2·3645
195	—	—	—	—	—	—	—	—	2·7580	2·6460	2·5700	2·5095	2·4610	2·4200
200	—	—	—	—	—	—	—	—	2·9355	2·7700	2·6650	2·5900	2·5305	2·4845
205	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2·7790	2·6815	2·6110	—
210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2·9195	2·7930	2·6990	2·6200
220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2·9145	2·8045

gehörigen Temperaturen aus diesen Isobaren abgelesen. Die Zahlen, welche beim Ziehen der Isobaren verwendet wurden, sind in der nebenstehenden Tabelle 6 (S. 224) zusammengestellt.

In den weiteren Tabellen (S. 225—229) sind die Zahlenwerte für die Isochoren mitgeteilt, wobei die den kleineren Volumina entsprechenden aus den Isobaren und die den grösseren aus den Isothermen berechnet sind. Unter den letzteren befinden sich auch die Druckmessungen, welche von **Thomas** und mir nach der modifizierten **Hofmann**schen Dampfdichte-Methode ausgeführt sind.

Tabelle 7.

Isochoren, konstruiert nach den Isobaren.

Druck in m	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52	56
Volum							Temperatur							
1.58	—	—	—	—	9.75	10.45	11.15	11.90	12.50	13.15	13.95	14.65	15.35	16.05
1.60	15.2	15.95	16.65	17.45	18.1	18.9	19.65	20.4	21.05	21.8	22.55	23.35	24.0	24.75
1.65	33.9	34.7	35.5	36.4	37.15	38.0	38.9	39.75	40.5	41.35	42.15	42.9	43.7	44.55
1.70	50.5	51.45	52.4	53.35	54.3	55.25	56.2	57.15	58.1	59.05	60.0	60.95	61.9	62.95
1.75	65.4	66.5	67.55	68.65	69.75	70.7	71.85	72.95	74.0	75.05	76.1	77.25	78.35	79.45
1.80	78.95	80.1	81.2	82.45	83.65	84.75	85.95	87.2	88.3	89.6	90.7	91.8	93.0	94.3
1.85	—	91.8	93.0	94.45	95.7	97.0	98.4	99.75	101.0	102.35	103.7	105.0	106.3	107.7
1.90	—	102.2	103.6	105.05	106.5	107.9	109.35	110.85	112.3	113.8	115.3	116.75	118.25	119.75
1.95	—	111.3	112.95	114.6	116.2	117.8	119.45	121.0	122.6	124.2	125.75	127.35	129.1	130.7
2.0	—	119.55	121.15	122.9	124.75	126.65	128.5	129.95	131.6	133.3	135.0	136.8	138.55	140.2
2.1	—	—	134.55	136.7	138.7	140.75	142.95	145.0	147.05	149.15	151.15	153.3	155.3	157.5
2.2	—	—	—	147.25	149.7	152.2	154.65	157.0	159.3	161.7	164.25	166.75	169.15	171.6
2.3	—	—	—	155.25	158.0	160.75	163.5	166.4	169.3	172.1	174.95	177.7	180.45	183.2
2.4	—	—	—	—	164.45	167.45	170.7	173.8	177.2	180.5	183.7	186.8	190.0	193.2
2.5	—	—	—	—	169.15	172.65	176.4	180.0	183.7	187.3	190.9	194.3	198.0	201.3
2.6	—	—	—	—	172.3	176.75	180.65	184.75	188.85	192.75	196.7	200.6	204.3	208.7
2.7	—	—	—	—	—	179.55	184.15	188.7	193.0	197.3	201.6	205.85	210.05	214.7
2.8	—	—	—	—	—	181.55	186.7	191.4	196.3	201.0	205.75	210.25	215.0	219.75

Isoschoren, konstruiert nach den Isothermen.

Vol.	2·4	2·5	2·6	2·7	2·8	2·9	3·0	3·2	3·4	3·6	3·8
Temp.	Drucke										
170	27060	21020	—	—	—	—	—	—	—	—	—
176	34520	27580	23360	21060	—	—	—	—	—	—	—
180	39400	32060	27380	24460	22830	—	—	—	—	—	—
183	43120	35280	30260	27050	25130	24010	23360	—	—	—	—
185	45680	37480	32280	28850	26710	25420	24660	—	—	—	—
187·8	49080	40560	34980	31270	28940	27420	26460	25490	25130	25050	25030
190·0	52000	43140	37280	33270	30730	29070	27860	26770	26270	26070	25960
195	—	48820	42320	37860	34880	32850	31460	29780	28940	28460	28190
200	—	54560	47480	42490	39100	36680	35010	32870	31660	30950	30480
205	—	—	—	47140	43270	40560	38550	35990	34430	33510	32820
210	—	—	—	51990	47700	44510	42160	39090	37260	36020	35140
220	—	—	—	—	—	52430	49630	45570	42940	41170	39910
230	—	—	—	—	—	—	—	52100	48860	46460	44680
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51890	49690

Isochoren, konstruiert nach den Isothermen.

Vol.	4·0	Approx. Krit. 4·3	4·6	5·0	5·5	6·0	6·5	7·0	7·5	8·0	8·5
Temp.	Drucke										
180°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22230	21950
183	—	—	—	—	—	—	—	—	23090	22800	22490
185	—	—	—	—	—	—	23960	23770	23510	23200	22860
187·8	25020	25010	25000	24990	24940	24840	24660	24400	24070	23710	23330
190·0	25910	25860	25810	25760	25620	25420	25180	24880	24530	24110	23700
195	28000	27780	27650	27430	27130	26790	26420	26010	25570	25080	24590
200	30140	29730	29430	29060	28610	28150	27630	27100	26570	26010	25430
205	32310	31730	31260	30740	30070	29460	28810	28220	—	—	—
210	34460	33680	33070	32350	31540	30760	30010	29280	28530	27820	27110
220	38890	37640	36640	35580	34420	33350	32340	31380	30460	29600	28750
230	43280	41590	40280	38850	37290	35920	34680	33500	32400	31370	30400
240	47900	45770	44010	42130	40170	38500	37000	35610	34330	33140	32030
250	52360	49770	47740	45440	43030	41020	39270	37680	36240	34900	33660
260	—	53800	51380	48680	45890	43530	41480	39690	38080	36600	35220
270	—	—	—	51910	48750	46070	43780	41770	39980	38360	36860
280	—	—	—	—	51540	48580	46000	43750	41770	40000	38380

Isochoren, konstruiert nach den Isothermen.

Vol.	9·0	9·5	10·0	11	12	13	14	15	16	17	18
Temp.	Drucke										
150°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13430
160	—	—	—	—	—	—	16160	15620	15110	14620	14140
170	—	—	—	18950	18330	17710	17080	16490	15900	15330	14815
176	—	20700	20390	19720	19020	18330	17630	17000	16370	15780	15210
180	21630	21300	20950	20210	19470	18730	18010	17320	16670	16040	15470
183	22130	21770	21380	20590	19800	19030	18280	17570	16920	16270	15680
185	22490	22090	21690	20870	20040	19250	18480	17750	17060	16420	15810
187·8	22930	22500	22040	21160	20300	19500	18720	17980	17260	16600	15990
190·0	23250	22820	22360	21440	20560	19710	18910	18150	17440	16780	16130
195	24080	23570	23060	22060	21100	20200	19350	18550	17810	17110	16470
200	24870	24310	23760	22680	21670	20710	19810	18970	18180	17460	16800
210	26430	25770	25110	23880	22720	21670	20670	19780	18930	18140	17430
220	27950	27170	26430	25050	23770	22620	21560	20570	19650	18830	18050
230	29480	28600	27750	26200	24830	23550	22400	21350	20370	19500	18690
240	30990	30010	29090	27400	25890	24500	23250	22130	21110	20180	19330
250	32510	31430	30410	28570	26900	25460	24120	22940	21840	20850	19940
260	33970	32790	31690	29700	27940	26370	24970	23700	22560	21510	20540
270	35460	34180	33000	30870	28980	27300	25810	24480	23260	22160	21150
280	36920	35530	34240	31950	29970	28190	26620	25220	23970	22810	21770

Isochoren, konstruiert nach den Isothermen.

Vol.	19	20	22	24	26	28	30	33	36	40	45
Temp.	Drucke										
110°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6570	5995
120	—	—	—	—	—	—	—	7890	7400	6830	6235
130	—	—	—	—	—	9250	8825	8220	7705	7100	6465
140	—	—	11355	10745	10175	9665	9195	8555	8000	7365	6700
150	13020	12630	11890	11215	10600	10035	9530	8870	8295	7625	6920
160	13685	13260	12440	11720	11050	10465	9930	9205	8595	7880	7140
170	14310	13835	12960	12180	11480	10845	10275	9530	8880	8130	7360
176	14680	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	14920	14405	13480	12650	11900	11225	10635	9855	9160	8380	7575
183	15100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
185	15230	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
187·8	15400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
190·0	15540	14985	—	—	—	—	—	—	—	—	—
195	15870	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	16150	15550	14480	13525	12700	11980	11325	10460	9705	8870	8000
210	16760	16110	—	—	—	—	—	—	—	—	—
220	17350	16690	15480	14445	13525	12730	12025	11075	10275	9380	8440
230	17950	17250	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	18530	17800	16480	15340	14360	13475	12705	11700	10845	9875	8875
250	19100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
260	19670	18880	17470	16210	15140	14210	13390	12330	11425	10380	9305
270	20250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
280	20820	19970	18450	17120	15990	14995	14095	12960	11990	10920	9775

Isochoren, konstruiert nach den Isothermen.

Vol.	50	60	70	80	90	100	120	140	160	180	200
Temp.	Drucke										
50°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1438	1305
60	—	—	—	—	—	—	—	1880	1665	1491	1354
70	—	—	—	—	—	2633	2240	1947	1720	1544	1400
80	—	—	—	3321	3000	2738	2315	2015	1780	1594	1443
90	—	—	3865	3452	3110	2835	2400	2081	1837	1643	1489
100	5295	4575	4015	3565	3215	2932	2480	2152	1897	1695	1532
110	5510	4745	4150	3698	3327	3030	2558	2217	1953	—	—
120	5720	4910	4295	3820	3440	3117	2637	2283	2009	1796	1622
130	5930	5080	4435	3938	3537	3212	2711	2348	2062	—	—
140	6135	5240	4570	4055	3645	3303	2790	2413	2120	1896	1714
150	6330	5400	4715	—	—	—	—	—	—	—	—
160	6525	5560	4850	4295	3850	3492	2943	2545	2234	1995	1805
170	6725	5725	4990	—	—	—	—	—	—	—	—
180	6920	5880	5110	4522	4052	3667	3093	2666	2345	2096	1894
200	7290	6185	5375	4757	4257	3855	3240	2800	2458	2194	1981
220	7675	6500	5635	4993	4475	4043	3393	2926	2566	2290	2066
240	8060	6820	5905	—	—	—	—	—	—	—	—
250	—	—	—	5325	4765	4310	3622	3130	2739	2435	2200
260	8455	7145	6165	—	—	—	—	—	—	—	—
280	8850	7460	6450	5685	5085	4588	3848	3320	2907	2584	2334

Isochoren, konstruiert nach den Isothermen.

Vol.	230	260	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
Temp.	Drucke										
1075°	—	—	—	—	—	—	398	342·5	300	268	241·5
30	—	—	—	719	633·5	509	426	366·5	322	286·5	258·5
40	1105	985	860	743·5	654	526	440·5	380	333·5	296·5	267
50	1145	1020	890	769	675·5	544	454·5	391·5	344	305·5	275
60	1186	1054	917	795	699	561·5	470·5	404	355	316	284·5
70	1225	1092	952	820	720	580	484·5	416·5	365·5	325	293·5
80	1262	1124	979	844	743·5	596·5	500	429·5	376	335	302
90	1301	1158	1010	869	764·5	615	514	441·5	387·5	345	311
100	1343	1194	1038	895	787	634	528·5	454	398·5	354·5	319·5
110	—	—	—	—	809·5	650	543·5	467	409·5	364·5	328·5
120	1420	1262	1097	947	831	670	559·5	479·5	420·5	374	337
130	—	—	—	—	854·5	686	574	493	431·5	384	346
140	1497	1332	1156	995	876·0	704·5	588·5	505	443·5	395	355
150	—	—	—	—	899·5	723·5	604·5	518·5	454	403·5	363·5
160	1576	1400	1216	1046	916	—	—	—	—	—	—
180	1654	1467	1275	1095	964	—	—	—	—	—	—
200	1728	1535	1334	1146	1005	—	—	—	—	—	—
220	1806	1603	1394	1194	1047	—	—	—	—	—	—
250	1921	1706	1481	1272	1114	—	—	—	—	—	—
280	2036	1806	1568	1349	1182	—	—	—	—	—	—

Isochoren, konstruiert nach den Isothermen.

Volum	1200	1400	1600	1800	2000	2300	2600	3000	3500	4000
Temp.	Drucke									
10·75°	202·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11·0	202·0	173·5	151·8	135·1	121·8	106·2	94·2	81·6	70·0	61·3
16·3	205·5	177·0	154·9	137·8	124·0	108·1	95·8	83·0	71·4	62·4
30	215·8	185·5	162·4	144·4	130·1	113·5	100·6	87·3	74·7	65·3
40	223·0	191·5	168·0	149·8	134·8	117·3	104·1	90·4	77·5	67·7
50	230·0	197·5	173·3	154·3	139·2	121·0	107·2	93·3	79·9	69·8
60	237·3	204·2	178·7	158·9	143·1	124·7	110·3	96·0	82·2	71·8
70	245·0	210·0	184·0	163·4	147·5	128·7	113·8	98·8	84·8	74·2
80	251·6	215·7	189·4	168·4	151·8	132·1	117·2	101·9	87·3	76·2
90	259·2	223·5	195·3	173·9	156·6	136·1	120·7	105·1	89·9	78·5
100	266·7	229·7	200·9	179·0	160·7	140·0	124·3	108·0	92·4	80·4
110	273·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	280·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
130	288·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
140	296·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	303·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Werte von $\frac{dp}{dt}$ ($= b$ in der Gleichung $p = bT - a$) wurden aus den Zahlen der obigen Tabellen berechnet, und da sie nicht für alle Volumina ganz konstant sind, so erscheint es notwendig, sie detailliert mitzuteilen, um von der Art der Schwankungen ein Bild zu geben. Für Volumina unterhalb 2·4 ccm, für welche die Werte von $\frac{dp}{dt}$ aus den Isobaren erhalten wurden, liegen die Abweichungen innerhalb der experimentellen Fehler; die betreffenden Zahlen sollen deshalb nicht mitgeteilt werden.

Tabelle 8.

Werte von $\frac{dp}{dt}$ ($= b$) aus den Isochoren.

Volum	2·4	2·5	2·6	2·7	2·8	2·9	3·0	3·2	3·4	3·6	3·8
Temp.											
170°											
	1243	1093	—	—	—	—	—	—	—	—	—
176											
	1220	1120	1005	850	—	—	—	—	—	—	—
180											
	1240	1073	960	863	767	—	—	—	—	—	—
183											
	1280	1100	1010	900	790	705	650	—	—	—	—
185											
	1214	1100	964	864	796	714	643	—	—	—	—
187·8											
	1327	1173	1045	909	814	750	636	577	518	464	423
190											
	—	1136	1008	918	830	756	720	602	534	478	446
195											
	—	1148	1032	926	844	766	710	618	544	498	458
200											
	—	—	—	930	834	776	708	624	554	512	468
205											
	—	—	—	970	886	790	722	620	566	502	464
210											
	—	—	—	—	—	792	747	648	568	515	477
220											
	—	—	—	—	—	—	—	653	592	529	477
230											
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	543	501
240											

Werte von $\frac{dp}{dt}$ $(= b)$ aus den Isochoren.

Volum	4·0	4·3	4·6	5·0	5·5	6·0	6·5	7·0	7·5	8·0	8·5
Temp.											
180°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	190	180
183	—	—	—	—	—	—	—	—	210	200	185
185	—	—	—	—	—	—	250	225	200	182	168
187·8	405	386	368	350	309	264	236	218	209	182	167
190	418	384	368	334	302	274	248	226	208	194	198
195	428	390	356	326	296	272	242	222	200	186	168
200	434	400	366	336	292	262	242	224	{196	181	168
205	430	390	362	322	294	260	234	212			
210	443	396	357	323	288	259	233	210	193	178	164
220	439	395	364	327	287	257	234	212	194	177	165
230	462	418	373	328	288	258	232	211	193	177	163
240	446	400	373	331	287	252	227	207	191	176	163
250	—	403	364	324	286	251	221	201	184	170	156
260	—	—	—	323	286	254	230	208	190	176	164
270	—	—	—	—	279	251	222	198	179	164	152
280											

Werte von $\frac{dp}{dt}$ $(= b)$ aus den Isochoren.

Volum	9·0	9·5	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Temp.											
150°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71
160	—	—	—	—	—	—	92	87	79	71	67·5
170	—	—	—	126	114	102	93	83	77	71	65·5
180	172	158	148	132	114	104	94	86	78	76	68
185	152	146	134	114	104	92	86	80	76	72	64
190	166	150	140	124	108	98	88	80	74	66	68
195	158	148	140	124	114	102	92	84	74	70	66
200	156	146	135	120	105	96	86	81	75	68	63
210	152	140	132	117	105	95	89	79	72	69	62
220	153	143	132	115	106	93	84	78	72	67	64
230	151	141	134	120	106	95	85	78	74	68	64
240	152	142	132	117	101	96	87	81	73	67	61
250	146	136	128	113	104	91	85	76	72	66	60
260	149	139	131	117	104	93	84	78	70	65	61
270	146	135	124	108	99	89	81	74	71	65	62
280											

Werte von $\frac{dp}{dt}$ $(= b)$ aus den Isochoren.

Volum / Temp.	19	20	22	24	26	28	30	33	36	40	45
110°–120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26	24
120–130	—	—	—	—	—	—	—	33	30·5	27	23
130–140	—	—	—	—	—	41·5	37	33·5	29·5	26·5	23·5
140–150	—	—	53·5	47	42·5	37	33·5	31·5	29·5	26	22
150–160	66·5	63	55	50·5	45	43	40	33·5	30	25·5	22
160–170	62·5	57·5	52	46	43	38	34·5	32·5	28·5	25	22
170–180	61	57	52	47	42	38	36	32·5	28	25	21·5
180–200	62, 61	58, 56·5	50	43·7	45	37·8	34·5	30·2	27·8	24·5	21·2
200–220	61, 59	56, 58	50	46	41·2	37·5	35	30·8	28·5	25·5	22
220–240	60, 58	56, 55	50	44·8	41·8	37·2	34	31·2	28·5	24·8	21·8
240–260	57, 57	54	49·5	43·5	39	36·8	34·8	31·5	29	25·2	21·5
260–280	58, 57	54·5	49	45·5	42·5	39·7	35·2	31·5	28·2	27	23·5

Werte von $\frac{dp}{dt}$ $(= b)$ aus den Isochoren.

Volum / Temp.	50	60	70	80	90	100	120	140	160	180	200
50°–60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5·3	4·9
60–70	—	—	—	—	—	—	—	6·7	5·5	5·3	4·6
70–80	—	—	—	—	—	10·5	7·5	6·8	6·0	5·0	4·3
80–90	—	—	—	13·1	11·0	9·7	8·5	6·6	5·7	4·9	4·6
90–100	—	—	15·0	11·3	10·5	9·7	8·0	7·1	6·0	5·2	4·3
100–110	21·5	17·0	13·5	13·3	11·2	9·8	7·8	6·5	5·6	5·05	4·5
110–120	21·0	16·5	14·5	12·2	11·3	9·7	7·9	6·6	5·6		
120–130	21·0	17·0	14·0	11·8	9·7	9·5	7·4	6·5	5·3	5·0	4·6
130–140	20·5	16·0	13·5	11·7	10·8	9·1	7·9	6·5	5·8		
140–150	19·5	16·0	14·5	12·0	10·25	9·45	7·65	6·6	5·7	4·95	4·55
150–160	19·5	16·0	13·5								
160–170	20·0	16·5	14·0	11·35	10·1	8·75	7·5	6·05	5·55	5·05	4·45
170–180	19·5	15·5	12·0								
180–200	18·5	15·25	13·25	11·75	10·25	9·4	7·35	6·7	5·65	4·9	4·35
200–220	19·25	15·75	13·0	11·8	10·9	9·4	7·65	6·3	5·4	4·8	4·25
220–240	19·25	16·0	13·5								
240–260	19·75, —	16·25	13·0	11·07	9·67	8·9	7·63	6·8	5·77	4·83	4·47
260–280	19·75	15·75	14·25	12·0	10·67	9·25	7·53	6·33	5·6	4·97	4·47

Werte von $\frac{dp}{dt}$ (= b) aus den Isochoren.

Vol. / Temp.	230	260	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
10·75°											
11							1·45	1·25	1·14	0·96	0·88
16·3											
30	—	—	—	2·45	2·05	1·7	1·45	1·35	1·15	1·0	0·85
40	4·0	3·5	3·0	2·55	2·15	1·8	1·4	1·15	1·05	0·9	0·9
50	4·1	3·4	2·7	2·6	2·35	1·75	1·6	1·25	1·1	1·05	0·95
60	3·9	3·8	3·5	2·5	2·1	1·85	1·4	1·25	1·05	0·9	0·9
70	3·7	3·2	2·7	2·4	2·35	1·65	1·55	1·3	1·05	1·0	0·85
80	3·9	3·4	3·1	2·5	2·1	1·85	1·4	1·2	1·15	1·0	0·9
90	4·2	3·6	2·8	2·6	2·25	1·9	1·45	1·25	1·1	0·95	0·85
100	3·85	3·4	2·95	2·6	2·25	1·6	1·5	1·3	1·1	1·0	0·9
110					2·15	2·0	1·6	1·25	1·1	0·95	0·85
120	3·85	3·5	2·95	2·4	2·35	1·6	1·45	1·35	1·1	1·0	0·9
130					2·15	1·85	1·45	1·2	1·2	1·1	0·9
140	3·95	3·4	3·0	2·55	2·35	1·9	1·6	1·35	1·05	0·85	0·85
150					1·65	—	—	—	—	—	—
160	3·9	3·35	2·95	2·45	2·4	—	—	—	—	—	—
180	3·7	3·4	2·95	2·55	2·05	—	—	—	—	—	—
200	3·9	3·4	3·0	2·4	2·1	—	—	—	—	—	—
220	3·83	3·43	2·9	2·6	2·23	—	—	—	—	—	—
250	3·83	3·33	2·9	2·57	2·27	—	—	—	—	—	—
280											

Werte von $\frac{dp}{dt}$ (= b) aus den Isochoren.

Vol. / Temp.	1200	1400	1600	1800	2000	2300	2600	3000	3500	4000
10·75°										
11·0	0·64	0·66	0·58	0·51	0·42	0·36	0·30	0·26	0·26	0·21
16·3	0·75	0·62	0·55	0·50	0·45	0·39	0·35	0·31	0·24	0·21
30	0·72	0·60	0·56	0·54	0·47	0·38	0·35	0·31	0·28	0·24
40	0·70	0·60	0·53	0·45	0·44	0·37	0·31	0·29	0·24	0·21
50	0·73	0·67	0·54	0·46	0·39	0·37	0·31	0·27	0·23	0·20
60	0·77	0·58	0·53	0·45	0·44	0·40	0·35	0·28	0·26	0·24
70	0·66	0·57	0·54	0·50	0·43	0·34	0·34	0·31	0·25	0·20
80	0·76	0·78	0·59	0·55	0·48	0·40	0·35	0·32	0·26	0·23
90	0·75	0·62	0·56	0·51	0·41	0·39	0·36	0·29	0·25	0·19
100	0·68	—	—	—	—	—	—	—	—	—
110	0·70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	0·80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
130	0·75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
140	0·70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150										

Aus den vorstehenden Tabellen ergiebt sich, dass die Werte von $\frac{dp}{dt}$ (= b) angenähert, aber nicht vollständig konstant sind. Für Vo-

lumina unterhalb 4·6 ccm (kritisches Volum von 1 g = 4·266 ccm) wachsen die Werte von *b* mit steigender Temperatur, während bei den grösseren Volumina (bis zu ca. 400 ccm) dieselben abnehmen. Bei noch grösseren Volumina scheinen sie konstant zu sein.

Die Abweichungen von der Konstanz, welche *b* aufweist, sind viel zu regelmässig, um experimentellen Fehlern zugeschrieben zu werden. Unsere Versuche scheinen eine Schlussfolgerung zu bestätigen, zu welcher Amagat bezüglich der von ihm untersuchten Stoffe gelangte, dass nämlich die Werte von *b* nicht absolut konstant sind.

Bemerkenswert ist, dass beim Isopentan die Isochoren, welche einem etwas grösseren Volum als dem kritischen entsprechen, geradlinig verlaufen, während die Isochoren zu beiden Seiten schwach in entgegengesetzter Richtung gekrümmt sind.

Ebenfalls beachtenswert ist die Thatsache, dass die Änderungen von *b* mit steigender Temperatur kleiner werden, so dass bei grösseren Volumina als 30 ccm sie bei höheren Temperaturen praktisch verschwinden.

Dieses stimmt ebenfalls mit Amagats Beobachtungen über Kohlendioxyd, Äthylen und andere Gase („Mémoires sur l'Elasticité et la Dilatabilité des Fluides jusqu'aux très hautes Pressions", Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 67): „Il parait résulter de l'ensemble de ces résultats que les variations du coefficient de pression avec la température, toujours très petites, s'annulent aux températures suffisamment élevées et probablement à toutes les températures sous des pressions suffisantes; c'est bien ce que paraissent montrer les résultats relatifs à ceux des gaz qui, dans les limites de température de ce travail, sont déja beaucoup audessus de leur température critique."

Die Temperaturen und Drucke für die in den Tabellen angegebenen Volumina wurden in ein Koordinatennetz eingetragen und gerade Linien gezogen, welche sich möglichst gut den Punkten anpassten. Aus diesen Geraden wurden die Werte von *b* erhalten, und diese sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Da die Werte von *b* die Tendenz zeigen, bei höheren Temperaturen konstant zu werden, so sind sie auch (für Volumina von 2·4 bis 400 ccm) aus den Beobachtungen bei den drei höchsten Temperaturen berechnet worden; diese Zahlen finden sich ebenfalls in der Tabelle.

Bei Volumina unterhalb 2·4 ccm wurden die Isochoren indirekt aus den Isobaren erhalten, und bei den Volumina oberhalb 400 ccm blieben die Änderungen von *b* innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Die Werte von b lassen sich nicht gut in ihrer Abhängigkeit vom Volum als Kurve eintragen; ich folgte einem Vorschlag von Rose-Innes und trug die Werte von $\frac{10000}{bv}$ in ihrer Abhängigkeit von $v^{-1/3}$ als Kurve auf (Fig. 3).

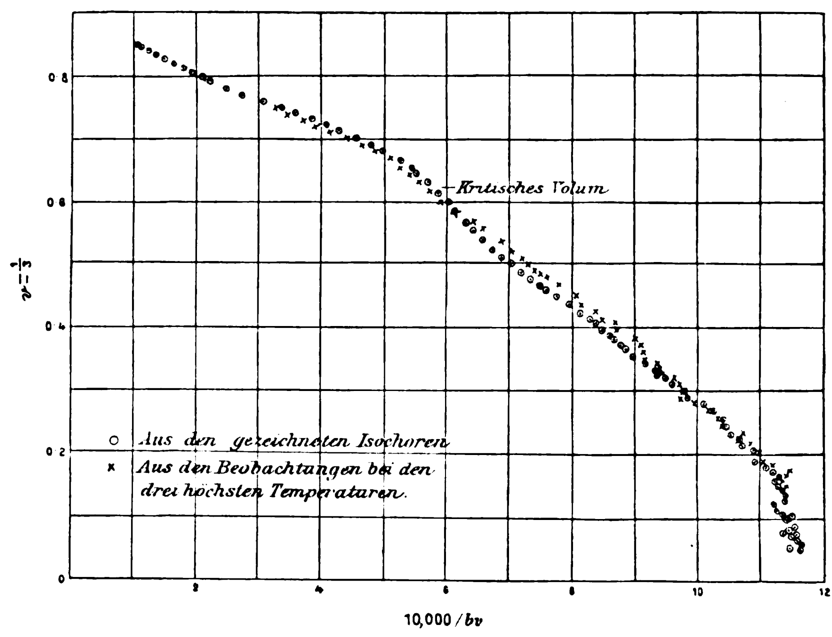


Fig. 3.

Bei den grössten Volumina wird der Wert von $\frac{10000}{bv}$ nahezu konstant und stimmt sehr gut mit der aus dem Molekulargewicht des Isopentans berechneten Zahl (11·6) überein.

Tabelle 9.

	b		$\frac{10000}{bv}$	
Volum von 1 g in ccm	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den Beobachtungen bei den drei höchsten Temperaturen	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den Beobachtungen bei den drei höchsten Temperaturen
1·58	5711	—	1·108	—
1·6	5450	—	1·147	—
1·65	4823	—	1·257	—
1·7	4202	—	1·400	—
1·75	3712	—	1·540	—
1·8	3390	—	1·639	—
1·85	3014	—	1·794	—
1·9	2734	—	1·925	—

	b		$\frac{10000}{bv}$	
Volum von 1 g in ccm	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den Beobachtungen bei den drei höchsten Temperaturen	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den Beobachtungen bei den drei höchsten Temperaturen
1·95	2475	—	2·072	—
2·0	2309	—	2·165	—
2·1	1914	—	2·487	—
2·2	1644	—	2·764	—
2·3	1425	—	3·051	—
2·4	1238	1274	3·365	3·27
2·5	1111	1152	3·602	3·47
2·6	998·5	1028	3·851	3·74
2·7	913·0	942	4·056	3·93
2·8	834·5	855	4·279	4·18
2·9	763·0	786	4·520	4·39
3·0	704·5	726	4·731	4·59
3·2	627·0	640	4·986	4·88
3·4	557·0	575	5·281	5·12
3·6	509·5	529	5·455	5·25
3·8	468·0	485	5·623	5·43
4·0	436·0	449	5·733	5·57
4·3	397·0	407	5·859	5·71
4·6	363·9	370	5·973	5·88
5·0	327·1	326	6·114	6·14
5·5	288·7	284	6·298	6·40
6·0	256·8	252	6·489	6·61
6·5	232·1	224	6·628	6·87
7·0	210·5	202	6·786	7·07
7·5	192·6	184	6·925	7·25
8·0	177·4	170	7·046	7·35
8·5	164·3	157	7·160	7·49
9·0	152·3	147	7·294	7·56
9·5	141·8	137	7·424	7·68
10	132·6	128	7·541	7·81
11	118·0	112·7	7·705	8·07
12	105·3	102·3	7·917	8·15
13	95·11	91·0	8·088	8·45
14	86·67	83·3	8·241	8·58
15	79·37	76·0	8·400	8·77
16	73·86	71·0	8·463	8·80
17	68·26	65·3	8·618	9·01
18	63·31	61·0	8·698	9·11
19	59·63	57·3	8·835	9·18
20	56·36	54·5	8·872	9·18
22	50·62	49·5	8·979	9·18
24	45·31	44·6	9·196	9·34
26	41·30	41·1	9·314	9·36
28	38·11	37·9	9·372	9·42
30	35·20	34·7	9·470	9·61
33	31·77	31·4	9·539	9·65
36	28·57	28·6	9·722	9·71
40	25·48	25·7	9·813	9·73
45	22·03	22·3	10·09	9·97
50	19·49	19·6	10·26	10·21
60	15·94	16·0	10·46	10·42
70	13·56	13·6	10·53	10·50

Volum von 1 g in ccm	b		$\frac{10000}{bv}$	
	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den Beobachtungen bei den drei höchsten Temperaturen	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den Beobachtungen bei den drei höchsten Temperaturen
80	11·92	11·62	10·49	10·76
90	10·47	10·41	10·61	10·67
100	9·31	9·18	10·74	10·89
120	7·66	7·60	10·87	10·97
140	6·54	6·48	10·92	11·02
160	5·64	5·59	11·07	11·18
180	4·97	4·87	11·18	11·41
200	4·45	4·40	11·24	11·36
230	3·887	3·85	11·18	11·29
260	3·427	3·39	11·22	11·35
300	2·957	2·93	11·27	11·38
350	2·521	2 52	11·33	11·34
400	{ 2·188 2·222	2·20	{ 11·43 11·25	11·36 —
500	1·792	—	11·16	—
600	1·485	—	11·22	—
700	1·261	—	11·33	—
800	1·095	—	11·42	—
900	0·977	—	11·37	—
1000	0·881	—	11·35	—
1200	0·727	—	11·45	—
1400	0·626	—	11·41	—
1600	0·549	—	11·37	—
1800	0·483	—	11·51	—
2000	0·437	—	11·45	—
2300	0·377	—	11·53	—
2600	0·332	—	11·58	—
3000	0·292	—	11·40	—
3500	0·251	—	11·39	—
4000	0·216	—	11·58	—

Die Kurve, welche aus den Punkten besteht, die aus den gezeichneten Isochoren erhalten wurden, zeigt einen ausgesprochenen Knick in der Gegend des kritischen Volums und erinnert in dieser Beziehung an die Kurve, welche nach den von Ramsay und mir für Äther erhaltenen Zahlen konstruiert wurde. Die Kurve der $\frac{10000}{bv}$-Werte zeigt einen viel weniger ausgesprochenen, immerhin aber noch deutlich sichtbaren Knick, wenn man die Zahlen, welche den Beobachtungen bei den höchsten Temperaturen entsprechen, zur Grundlage nimmt; wenn man die Beobachtungen bei den niedrigsten Temperaturen hinzuziehen würde, so würde der Knick noch viel ausgesprochener werden.

Es ist möglich, dass bei noch höheren Temperaturen sich die Kurve ganz ausglättet, aber leider wird der Dampfdruck von Quecksilber oberhalb 280° so bedeutend, dass jede genauere Messung unmöglich wird.

Die Werte von a in der Gleichung $p = bT - a$ wurden den gezeichneten Isochoren entnommen und sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengestellt; in dieser Tabelle finden sich auch die Werte von a, die aus den Zahlen für b für die drei höchsten Temperaturen berechnet sind. Da im letzteren Falle die Neigung der Isochoren nur von den Zahlen, die bei den höchsten Temperaturen erhalten wurden, abhängt, so wurden jetzt alle Beobachtungen zur Bestimmung der Lage der Isochoren, und folglich des Wertes von a, in Rechnung gezogen.

Bei der graphischen Darstellung von a fand ich es, nach einem Vorschlage von Rose-Innes, am praktischsten, $\frac{10^{10}}{av^2}$ in seiner Abhängigkeit von $v^{-1/3}$ zu zeichnen. Die Kurve ist in Fig. 4 dargestellt und in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

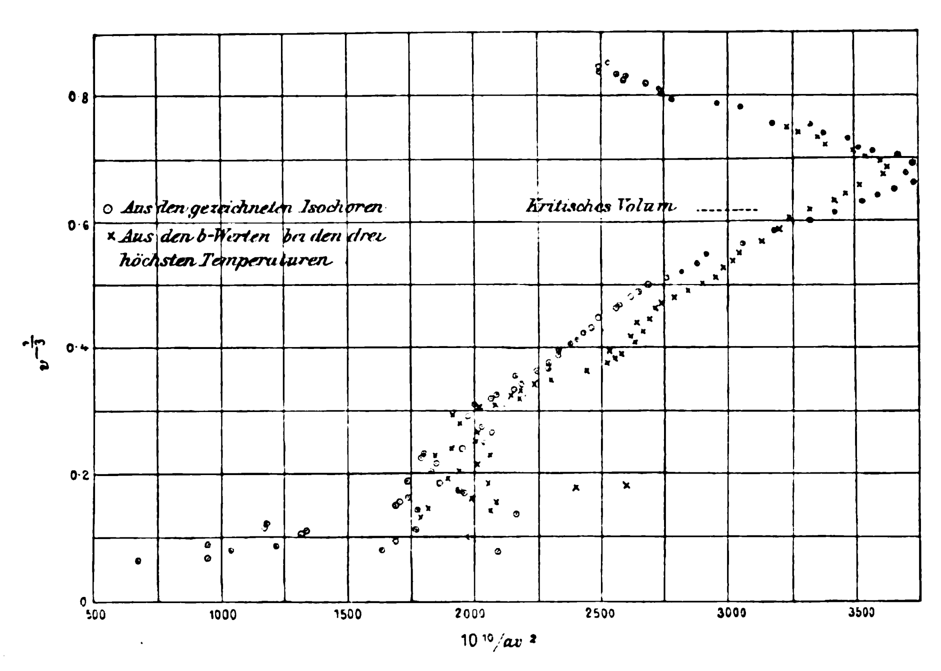


Fig. 4.

Wie ersichtlich, tritt bei einem Volum von ca. 3·2 ein Maximum auf, und in dieser Hinsicht zeigen die beim Isopentan gewonnenen Resultate eine vollständige Übereinstimmung mit den beim Äther gewonnenen; bei dieser letzteren Substanz tritt bei angenähert demselben Volum ein Maximum auf.

Tabelle 10.

Volum von 1g in ccm	a		$10^{10} / av^2$	
	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den b-Werten bei den drei höchsten Temperaturen	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den b-Werten bei den drei höchsten Temperaturen
1·58	1·595·000	—	2511	—
1·6	1·566·800	—	2493	—
1·65	1·476·000	—	2489	—
1·7	1·355·200	—	2553	—
1·75	1·252·300	—	2607	—
1·8	1·189·000	—	2596	—
1·85	1·091·200	—	2678	—
1·9	1·017·400	—	2723	—
1·95	943·300	—	2788	—
2·0	898·400	—	2783	—
2·1	768·200	—	2952	—
2·2	676·700	—	3053	—
2·3	594·300	—	3181	—
2·4	521·550	537·640	3329	3229
2·5	471·000	489·930	3397	3266
2·6	425·050	438·550	3480	3373
2·7	389·450	402·590	3522	3407
2·8	355·650	365·010	3586	3494
2·9	324·030	334·850	3670	3551
3·0	298·070	308·120	3728	3606
3·2	263·340	269·700	3708	3621
3·4	231·520	240·200	3736	3601
3·6	209·590	219·230	3682	3520
3·8	190·690	198·930	3632	3481
4·0	175·900	182·310	3553	3428
4·3	157·880	162·890	3426	3320
4·6	142·630	145·690	3313	3244
5·0	125·630	125·150	3184	3196
5·5	107·960	105·650	3062	3129
6	93·330	90·940	2976	3055
6·5	82·150	78·160	2881	3028
7	72·485	68·240	2816	2991
7·5	64·560	60·315	2754	2947
8	57·940	54·311	2697	2877
8·5	52·322	48·787	2645	2837
9	47·219	44·599	2615	2768
9·5	42·945	40·452	2580	2739
10	39·001	36·754	2564	2721
11	33·192	30·732	2490	2689
12	28·158	26·590	2466	2612
13	24·310	22·320	2434	2651
14	21·211	19·621	2405	2600
15	18·619	16·998	2386	2615
16	16·790	15·427	2327	2532
17	14·864	13·406	2328	2581
18	13·488	12·120	2288	2547
19	12·073	10·995	2295	2519
20	11·149	10·257	2242	2437
22	9511	8982	2172	2300
24	7912	7597	2194	2285
26	6848	6759	2160	2189

Volum von 1 g in ccm	a		$10^{10}/av^2$	
	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den b-Werten bei den drei höchsten Temperaturen	Aus den gezeichneten Isochoren	Aus den b-Werten bei den drei höchsten Temperaturen
28	6070	5978	2101	2139
30	5345	5114	2079	2173
33	4592	4419	2000	2078
36	3814	3830	2023	2015
40	3174	3284	1969	1903
45	2423	2550	2038	1937
50	1935	1986	2067	2014
60	1358	1388	2046	2001
70	1043	1065	1957	1916
80	874	755	1788	2070
90	693	670	1782	1843
100	542	496	1845	2016
120	381	357	1823	1945
140	292	270	1747	1889
160	210	189	1860	2067
180	160	119	1930	2594
200	128	105	1950	2381
230	109	95	1730	1990
260	87	71	1700	2088
300	66	54	1680	2058
350	46	45	1770	1814
400	29	35·2	2150	1776
500	34·2	—	1170	—
600	23·9	—	1160	—
700	15·3	—	1330	—
800	8·9	—	1760	—
900	9·4	—	1310	—
1000	8·35	—	1980	—
1200	4·1	—	1690	—
1400	4·2	—	1210	—
1600	4·2	—	930	—
1800	1·9	—	1620	—
2000	2·4	—	1040	—
2300	0·9	—	2100	—
2600	0	—	—	—
3000	1·2	—	930	—
3500	1·2	—	680	—
4000	0	—	—	—

Vergleich von Isopentan mit anderen Stoffen bei „korrespondierenden“ Drucken.

Die absoluten Temperaturen (Siedepunkte) und Molekularvolume von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf wurden aus den Kurven für Drucke abgelesen, welche den in einer früheren Abhandlung gewählten „korrespondierend“ waren (Phil. Mag., Febr. 1892, 153; Trans. Chem. Soc. **63**, 1191; Phil. Mag., Jan. 1894, 1); die betreffenden Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 11.

Druck / Kritischer Druck	Druck in mm	Absolute Temperatur	Molekularvolum Flüssigkeit in ccm	Molekularvolum gesätt. Dampf in ccm
0·002949	73·8	247·25°	—	—
0·005898	147·5	260·8	—	—
0·011795	295·1	276·2	112·94	—
0·022411	560·7	292·4	115·86	31040
0·044232	1107	312·3	119·84	16380
0·088465	2213	336·0	125·24	8490
0·14744	3689	356·3	130·68	5180
0·20642	5165	371·35	135·50	3675
0·29488	7378	388·65	140·29	2540
0·44232	11040	410·2	152·93	1614
0·58978	14755	426·95	165·15	1132
0·73721	18445	440·8	180·35	813·5
0·82568	20660	448·0	192·35	671·5
0·88465	22130	451·6	204·05	580·0
0·94363	23610	457·0	221·65	482·5
0·97313	24350	459·1	237·7	425·5
1·00000	25020	460·8	306·5	306·5

Die Verhältniszahlen der absoluten Temperaturen und der Volumina zu den entsprechenden kritischen Konstanten zeigen, dass Isopentan zu derselben Gruppe gehört, wie Benzol und dessen Halogenderivate, Äther, Kohlenstofftetrachlorid und Zinnchlorid. Die wirklichen Werte nähern sich am meisten denen von Benzol, und zur besseren Übersicht sind diese Zahlen in der folgenden Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

Druck / Krit. Druck	Absolute Temperatur / Abs. krit. Temperatur		Mol. Vol. d. Flüssigk. / Mol. kritisches Volum		Mol. Vol. d. ges. Dampfes / Mol. kritisches Volum		Wirkl. Dichte d. ges. Dampfes / Theoretische Dichte	
	Isopentan	Benzol	Isopentan	Benzol	Isopentan	Benzol	Isopentan	Benzol
0·002949	0·5366	0·5359	—	—	—	—	—	—
0·005898	0·5660	0·5648	—	—	—	—	—	—
0·011795	0·5994	0·5989	0·3685	0·3648	—	—	—	—
0·022411	0·6346	0·6334	0·3780	0·3742	101·6	—	1·040	—
0·044232	0·6777	0·6765	0·3910	0·3870	53·5	54·4	1·070	1·052
0·088465	0·7292	0·7282	0·4086	0·4053	27·7	28·2	1·111	1·091
0·14744	0·7732	0·7725	0·4263	0·4233	16·9	17·25	1·159	1·136
0·20642	0·8059	0·8052	0·4421	0·4389	12·0	12·35	1·215	1·180
0·29488	0·8434	0·8429	0·4636	0·4602	8·29	8·49	1·289	1·260
0·44232	0·8902	0·8906	0·4989	0·4960	5·27	5·35	1·427	1·408
0·58978	0·9266	0·9270	0·5388	0·5353	3·69	3·72	1·588	1·582
0·73721	0·9566	0·9566	0·5884	0·5845	2·65	2·69	1·825	1·806
0·82568	0·9722	0·9725	0·6275	0·6250	2·19	2·20	2·007	2·006
0·88465	0·9800	0·9824	0·6656	0·6613	1·89	1·91	2·186	2·180
0·94363	0·9918	0·9915	0·7232	0·7113	1·58	—	2·488	—
0·97313	0·9963	—	0·7755	—	1·39	—	2·754	—
1·00000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·00	1·00	3·73	3·71

Die Zahlen für das Verhältnis der wirklichen zu der theoretischen Dichte des gesättigten Dampfes bei Isopentan und Benzol sind ebenfalls angegeben. Bei dem kritischen Punkte ist dieses Verhältnis = 3·73, was sehr gut zu den übrigen Substanzen der Gruppe 1 (3·65—3·83) passt, und ebenfalls mit dem Verhältnis beim Kohlendioxyd (3·62), wie es sich aus den Amagatschen Beobachtungen berechnet.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Molekularen von flüssigem Isopentan, wie bei Gasen, einfach sind.

Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen.

Von

R. Abegg und W. Seitz.

Vor einiger Zeit [1]) ergab sich als Beziehung zwischen Temperatur T und Dielektrizitätskonstante D einer Reihe von Flüssigkeiten folgende Formel:

$$-\frac{dD}{dT} = \frac{1}{190} D$$

oder integriert

$$D = ce^{-\frac{T}{190}},$$

worin e eine Konstante, nämlich D für $T = 0$ bedeutet.

Da die Temperaturbestimmungen, wie in der Arbeit selbst betont wurde, nur ziemlich primitiv war, unternahmen wir es, die Formel aufs neue, und zwar an verschiedenen Alkoholen, zu prüfen, sowie die Messungen mit Hilfe der flüssigen Luft auf ein grösseres Temperaturgebiet, nämlich bis zum Gefrierpunkt und durch Unterkühlen noch etwas unter diesen auszudehnen.

Die Messungen wurden, wie früher, mit dem wohlbekannten Nernstschen Apparat [2]) ausgeführt. Als Kondensator dienten zwei konzentrische Platincylinder, welche durch Tröpfchen Schmelzglas starr miteinander verbunden waren. Dieselben waren gut platiniert. Die Zuleitung bildeten zwei ziemlich starke Platindrähte, welche in einer Entfernung von ungefähr 0·4 cm vom Kondensator in einem oben und unten verschlossenen, etwa 10 cm langen Glasrohr eingeschmolzen waren, das sich nach oben zu verdickte und als Stopfen in ein zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmtes, genügend weites Reagenzrohr eingeschliffen war. Es war dadurch jede Veränderung der Lage der Zuleitungsdrähte, welche eine variable Kondensatorwirkung mit sich bringen könnte, nach Möglichkeit ausgeschlossen, und auch die Lage

[1]) R. Abegg, Wied. Ann. **60**, 54 (1897).

[2]) W. Nernst, Diese Zeitschr. **14**, 622 (1894).

des Kondensators im Gefäss war leicht konstant zu halten. Die Zuleitungsdrähte, welche bei ihrem Austritt aus dem zugeschmolzenen oberen Ende des Glasrohres kleine Schleifen bildeten, wurden durch federnde Drahtspiralen mit dem Messapparat verbunden. Überhaupt wurde darauf geachtet, dass die Lager aller leitenden Körper bei sämtlichen Messungen möglichst konstant erhalten wurde.

Bei der grossen Hygroskopie der Alkohole verzichteten wir auf die Anwendung eines Rührers; auch würde dieser bei den tiefsten Temperaturen infolge der sehr grossen Zähigkeit der meisten Alkohole zwecklos sein.

Das den Kondensator enthaltende Gefäss wurde bis zu einer Marke durch zwei an den Seiten angeschmolzene Rohre gefüllt, welche während der Messung ebenfalls gut verschlossen wurden.

Die verschiedenen Temperaturen wurden hergestellt, indem das Gefäss in einen mit geeignetem Bade gefüllten Vakuumbecher eingesenkt wurde, und zwar bei 16° in Wasser, bei 0° in Schnee oder gestossenes Eis mit Wasser, bei — 34° in siedendes, flüssiges Ammoniak, bei — 80° in feste Kohlensäure mit Äther.

Es mag an dieser Stelle bemerkt werden, dass sich Ammoniak wegen seiner grossen Verdampfungswärme (ca. 300 cal.) in einem Vakuumbecher sehr lange hält und daher vorzüglich als Kältebad geeignet ist. Durch Verschluss des Bechers ist der NH_3-Partialdruck auf 1 Atmosphäre zu erhalten. Bei offenem Becher erniedrigt ihn die eindringende Luft und der Siedepunkt sinkt, da die Wärmezufuhr durch das Vakuum zu gering ist. Das Ammoniak wurde aus einer käuflichen Bombe entnommen; seine Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer bestimmt. Ausserdem wurden noch Beobachtungen bei — 21·3° in Kochsalzkryohydrat und einige bei — 67° in schmelzendem Chloroform gemacht, indem man das Messgefäss in einem diese Bäder enthaltenden Rohre in ein Bad von Äther brachte, welches durch feste Kohlensäure geeignet temperiert war.

Um tiefere Temperaturen zu erhalten, wurde das Badrohr mit Toluol (Schmelzpunkt — 102°) [1]), Äther (Schmelzpunkt — 117·6°), Bromäthyl (Schmelzpunkt — 125·9°) [2]) gefüllt, hierauf unter Rühren in flüssiger Luft zum Gefrieren gebracht, wobei darauf zu achten war,

---

[1]) Holborn und W. Wien, Wied. Ann. 59, 226 (1896).

[2]) Herrn Geh.-Rat Ladenburg verdanken wir den Hinweis, dass die nach den von Holborn und Wien angegebenen Mikrovolt zu berechnende Temperatur des schmelzenden Bromäthyls nicht 129·5, sondern 125·9 ist.

dass die Badflüssigkeit nicht vollständig erstarrte, und dadurch die Temperatur unter deren Schmelzpunkt abgekühlt wurde. Ferner war mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass in den Alkoholen bei den tiefsten Temperaturen die Zähigkeit bis zu gelatinöser Steifheit anwächst, welche den Temperaturausgleich durch Konvektion verhindert, so dass die Wärmeleitung wesentlich allein, also sehr langsam, diesen Ausgleich erzeugen muss. Nur der Methylalkohol bleibt bis zu seinem Gefrierpunkt leicht beweglich. Häufig erstarrten die Alkohole schon dicht unter ihren Gefriertemperaturen oder schieden einzelne Krystalle aus, wobei das Telephonminimum jedesmal vollständig verwaschen wurde. Doch gelang es in einigen Fällen, durch direktes Einsenken des Gefässes in flüssige Luft noch ziemlich weit unter den Gefrierpunkt zu unterkühlen. Auch die Dielektrizitätskonstanten der vollkommen, sei es glasig oder krystallinisch, erstarrten Alkohole wurden bestimmt, wobei das Telephonminimum wieder scharf war.

An dieser Stelle möge eine Beobachtung Platz finden, die für den Übergang des flüssigen in den amorphen festen Zustand wichtig erscheint. Der Übergang bei den höheren Alkoholen — vom Äthylalkohol einschliesslich aufwärts — erfolgt für das Auge völlig kontinuierlich in eine feste, glasige Modifikation. Das dielektrische Verhalten erleidet jedoch eine Veränderung, deren enorme Grösse in krassem Widerspruch zu dem Augenschein steht. Durch einen kurzdauernden Zustand hindurch, in welchem das Telephon des Nernstschen Apparates durch sein nicht kompensierbares Tönen statt eines Minimums das Vorhandensein eines aus sehr verschiedenen dielektrischen Stoffen (zähflüssig und glasig fest) geschichteten Mediums verrät, fällt die sehr hohe Dielektrizitätskonstante des flüssigen Alkohols auf die sehr kleinen Werte, welche in den folgenden Tabellen neben „fest“ verzeichnet sind. Bei sehr starkem und andauerndem Abkühlen in flüssiger Luft ereignete es sich beim Isobutylalkohol, dass die glasig feste Modifikation mit starkem Knacken plötzlich in eine schneeig krystallinische (mit deutlichen Krystalldrusen) überging, Zwischen diesen beiden, für das Auge so verschiedenen festen Modifikationen war jedoch in der Dielektrizitätskonstante kein merklicher Unterschied zu konstatieren. Beim Äthylalkohol wurde auch umgekehrt beim Warmwerden stark gekühlter, glasig fester Modifikation ein Umspringen in die krystallinische beobachtet. Beides sind offenbar durch die tiefe Temperatur und Zähigkeit des Mediums verzögerte Umwandlungserscheinungen.

Die gefrorenen Alkohole sind spezifisch schwerer als die flüssigen, da sie sich beim Erstarren stark zusammenziehen.

In den folgenden Tabellen bedeuten

T die Temperaturen in gewöhnlicher Zählung,

D die dazu gehörigen Dielektrizitätskonstanten (Mittel aus mehreren Beobachtungen),

$D_{ber.}$ die nach obiger Formel berechneten Werte von D,

c die berechnete Dielektrizitätskonstante beim absoluten Nullpunkt (— 273°).

Unter „Maximum" stehen die beim Unterkühlen erreichten höchsten Werte von D und die nach der Formel daraus berechneten Temperaturen. Die Gefrierpunkte der Alkohole liegen also bei oder oberhalb dieser Temperaturen.

	T	D	$D_{ber.}$	
		Amylalkohol.		$c = 73{\cdot}8$.
	+ 16°	16·1	16·2	
	0	17·6	(17·6)	
	— 21·3	19·7	19·7	
	— 34	20·9	21·0	
	— 80	27·0	26·8	
$T =$	— 102	30·9	30·1	
Maximum	(— 117)	32·85		
fest		2·4		
		Isobutylalkohol.		$c = 91{\cdot}4$.
	+ 16°	20·3	20·0	
	0	21·8	(21·8)	
	— 21·3	24·5	24·4	
	— 34	26·2	26·1	
	— 80	33·7	33·2	
	— 102	32·1 [1]	37·2	
	Maximum	36·4		
	fest	2·7		
		Propylalkohol.		$c = 104{\cdot}0$.
	+ 16°	22·7	22·8	
	0	24·8	(24·8)	
	— 21·3	27·8	27·7	
	— 34	29·1	29·6	
	— 67	35·7	35·2	
	— 80	37·6	37·7	

[1]) Dieser, der Exponentialformel nach viel zu kleine Wert erschien durch die Konstanz mehrfacher Einstellungen so weit sichergestellt, dass ein zufälliger Versuchsfehler nicht vermutet werden kann. Die Formel würde demnach hier versagen.

T	D	$D_{ber.}$
— 117·6	45·5	46·0
— 125·9	47·7	48·0
Maximum (— 126)	48·0	
fest	2·75	

Äthylalkohol. $c = 119·1$.

T	D	$D_{ber.}$
+ 16°	26·2	26·1
0	28·4	(28·4)
— 21·3	32·1	31·8
— 34	34·2	34·0
— 67	40·8	40·4
— 80	44·5	43·2
— 125·9	54·9	55·0
Maximum (— 143)	62·7	
fest	2·7	

Methylalkohol. $c = 146·3$.

T	D	$D_{ber.}$
+ 16°	32·4	32·1
0	34·9	(34·9)
— 21·3	39·8	39·0
— 34	42·4	41·7
— 80	53·9	53·1
— 102	56·7	59·6
Maximum (— 113)	64·2	
fest	3·07	

Wie sich aus obigen Tabellen ergiebt, sind die Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten klein genug, um die Gültigkeit der Exponentialformel zu bestätigen. Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, da die Abweichungen zwischen den einzelnen Beobachtungen meist grösser sind. Wenn sie in den bei tiefsten Temperaturen angestellten Versuchen etwas grösser sind, so ist das durch die oben erwähnten Schwierigkeiten dieser Messungen erklärlich.

Die absoluten Werte der Konstanten (im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten) sind weniger sicher, als die relativen Werte einer Serie bei verschiedenen Temperaturen, da — wohl wesentlich wegen der Hygroskopie und vielleicht auch der chemischen Veränderung der Alkohole an den platinierten Elektroden — keine sehr gut übereinstimmenden Aichungen zu erzielen waren. Für die Ermittelung der Temperaturkoëffizienten hat diese Unsicherheit natürlich nur untergeordnete Bedeutung. Die Aichungen der Kondensatoren wurden mit Anilin, Nitrobenzol oder den schon anderweitig gemessenen Alkoholen vorgenommen.

Schliesslich möchten wir noch eine Messungsreihe für Nitrobenzol

anführen. Die Substanz hat die Eigenschaft, dass ihre Dielektrizitätskonstante durch den Wechselstrom allmählich verändert wird, was auf teilweise Zersetzung schliessen lässt; hierdurch sind die Resultate etwas unsicher.

Das angewandte Nitrobenzol liess sich leicht bis — 9° unterkühlen.

Nitrobenzol. $c = 171{\cdot}0$.

T	D	$D_{\text{ber.}}$
33°	34·9	34·3
19	37·1	36·9
16	37·5	(37·5)
14	38·5	37·9
0	40·3	40·8
— 7	42·8	42·3
— 9	43·3	42·8
fest (— 10)	9·9	

Auch diese Flüssigkeit folgt demnach der Exponentialformel mit der gleichen Konstante 190, welche auch für die Alkohole und früher (l. c.) für Äther sich als gültig erwiesen hatte.

Aus den beiden Formeln, die in Analogie mit dem optischen ein konstantes elektrisches Brechungsvermögen (k_1, resp. k_2) voraussetzen, nämlich:

$$(\sqrt{D} - 1)\,v = k_1 \tag{1}$$

und:

$$\frac{D-1}{D+2}\,v = k_2, \tag{2}$$

(worin v das spezifische Volum der Flüssigkeit bedeutet) ergeben sich durch Differentiation folgende Werte von $-\frac{dD}{dT}$:

$$-\frac{dD}{dT} = \frac{2}{k_1}(\sqrt{D} - 1)^2 \sqrt{D}\,\frac{dv}{dT}, \tag{1}$$

$$-\frac{dD}{dT} = \frac{1}{3k_2}(D - 1)^2\,\frac{dv}{dT}, \tag{2}$$

während der Erfahrung, gemäss der Exponentialformel und obigen Messungen: $-\frac{dD}{dT} = \frac{1}{190}D$ entspricht.

Die Messungen von Ratz[1]) und von Philip[2]) haben bereits gezeigt, dass die Formel (2) trotz ihrer theoretischen Begründung mit der Erfahrung gar nicht — namentlich bei dem hier behandelten Versuchsmaterial — übereinstimmt.

Damit steht im Einklang, dass der aus ihr berechnete Temperaturkoëffizient keine lineare Funktion von D ist, wie die Erfahrung ver-

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 94 (1896). [2]) Diese Zeitschr. **24**, 18 (1897).

langt, sondern — den Ausdehnungskoëffizienten $\frac{dv}{dT}$ als konstant vorausgesetzt — $(D-1)^2$ proportional sein sollte. Ebenso giebt die Formel (1) nach Philip bei den Alkoholen keine Übereinstimmung mit der Erfahrung, und auch nach dieser kann der Temperaturkoëffizient nicht D, sondern müsste $(\sqrt{D}-1)^2 \sqrt{D}$ proportional sein.

Somit fehlt der Exponentialformel trotz des sowohl für die Substanzen, wie die Temperaturen anscheinend weiten Bereiches ihrer Gültigkeit bisher jede theoretische Unterlage. Man könnte versucht sein, das starke Anwachsen der Dielektrizitätskonstante mit sinkender Temperatur der zunehmenden Polymerisation der Alkohole zuzuschreiben[1]), da ein solcher variabler Molekularzustand, wie zuerst Nernst[2]) entwickelt hat, eine Vergrösserung der Dielektrizitätskonstante bedingt.

Diese Annahme, zu deren Prüfung aber noch wichtige Daten über den Molekularzustand der Alkohole fehlen würden, erscheint jedoch schon deshalb aussichtslos, weil nach den obigen und früheren Messungen Nitrobenzol und Äther denselben Temperaturgang der Dielektrizitätskonstante, wie die Alkohole aufweisen, trotzdem die Messungen der Oberflächenspannungen nach Ramsay und Shields[3]) diese Stoffe unzweideutig, allerdings bei höheren Temperaturen, als unpolymerisiert kennzeichnen, womit überdies ihre dissociierende Kraft nach kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen im Einklang steht.

Ergebnisse.

Die mitgeteilten Resultate erlauben demnach zunächst nur den Schluss, dass die früher gefundene Formel das dielektrische Verhalten der untersuchten flüssigen Alkohole und des Nitrobenzols bis zu den tiefsten erreichten Temperaturen mit genügender Genauigkeit darstellt.

Für die festen Alkohole ergaben sich, analog dem Verhalten des Wassers[4]), ganz kleine Konstanten, in welche die grossen Konstanten der flüssigen Alkohole beim Gefrieren sprungweise übergehen.

Es ergab sich ferner, dass der glasig feste Zustand der Alkohole bezüglich der dielektrischen Eigenschaften keine kontinuierliche Fortsetzung des flüssigen Zustandes darstellt, dass dagegen der glasige und krystallinische Zustand dielektrisch sich nicht merklich unterscheiden.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, März 1899.

[1]) Vergl. Abegg, Zeitschr. für Elektrochemie **5,** 353 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **14,** 624 (1894). [3]) Diese Zeitschr. **12,** 433 (9893).
[4]) Abegg, Wied. Ann. **65,** 229 (1895).

Ueber das kryoskopische Verhalten der Alkohole.

Von

Wilhelm Biltz.

(Mit 11 Figuren im Text.)

Vor einiger Zeit hatte ich kryoskopische Untersuchungen in der Terpenreihe[1]) ausgeführt, um zunächst das Verhältnis der Alkohole zu den Ketonen dieser Körperklasse zu studieren. Dabei waren Verschiedenheiten im Verhalten der Alkohole selbst hervorgetreten: es hatte sich herausgestellt, dass die in Benzollösung nach der Gefrierpunktsmethode untersuchten primären Alkohole mit wachsender Konzentration stark ansteigende Molekelgewichte ergaben, wie dies bekanntlich schon früher bei verschiedenen primären Alkoholen beobachtet worden ist; dagegen hatten die sekundären und in noch höherem Grade die tertiären Alkohole abweichende Resultate ergeben, indem sie auch in konzentrierten Lösungen verhältnismässig normale Werte zeigten. Es handelte sich nun darum, diese Verhältnisse einem genaueren, systematischen Studium zu unterwerfen, um dadurch die Allgemeingültigkeit jener Beobachtung zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde die Reihe der aliphatischen, einwertigen Alkohole untersucht, weil bei diesen die Verhältnisse möglichst einfach sind. Aus dieser Körperklasse liegen bereits Bestimmungen von Beckmann[2]), Paternò[3]) und Auwers[4]) vor, welche ergänzt, eventuell wiederholt und systematisch zusammengestellt werden mussten. Körper, welche andere Elemente als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, wurden nicht berücksichtigt.

Das Material zu meinen Versuchen war zum Teil schwierig zu beschaffen. Zu um so grösserem Danke bin ich den Herren F. Krafft

---

[1]) W. Biltz, Diese Zeitschr. **27**, 529 (1898).

[2]) Beckmann, Diese Zeitschr. **2**, 715 (1888).

[3]) Paternò, Gazz. chim. **19**, 640 (1889).

[4]) Auwers, Diese Zeitschr. **12**, 689 (1893); **15**, 33 (1894).

in Heidelberg und vor allem Alexander Saytzeff in Kasan verpflichtet, der die grosse Güte hatte, mir zwölf teils gesättigte, teils ungesättigte tertiäre Alkohole zur Verfügung zu stellen. Ich möchte mir erlauben, beiden Herren an dieser Stelle nochmals meinen verbindlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen. Die übrigen Präparate stammen zum grössten Teile aus der Fabrik von Kahlbaum. Ihre Reinheit wurde durch Bestimmung der Dichte vermittelst des Ostwaldschen Pyknometers geprüft. Die Untersuchungsmethode war genau dieselbe wie bei den Bestimmungen in der Terpenreihe. Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt, mit Ausnahme eines Falles, wo Naphtalin in Anwendung kam. Bei der Berechnung wurde für Benzol die Konstante 50, für Naphtalin die Konstante 69 verwendet. Sämtliche Resultate sind in Kurven dargestellt.

Meine Untersuchung erstreckte sich in zwei Richtungen: Wenn nämlich der Einfluss, den die Stellung der Hydroxylgruppe ausübt, studiert werden sollte, so musste zunächst festgestellt werden, welche Alkohole überhaupt direkt vergleichbar sind, ob es z. B. erlaubt sei, jeden beliebigen primären Alkohol mit einem anderen sekundären oder tertiären zusammenzustellen. Es musste also erstens geprüft werden, ob die primären Alkohole unter sich gleiche Resultate geben. Dabei hat sich nun die frühere Beobachtung[1]) bestätigt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass die Fähigkeit, in konzentrierteren Lösungen grössere Molekelgewichte zu liefern, von der absoluten Grösse des Molekelgewichtes der Körper ganz wesentlich abhängig ist. Über die in dieser Richtung angestellten Experimente sei zunächst berichtet.

Einfluss der Molekelgrösse.

Folgende primäre Alkohole wurden zur Lösung dieser Frage neu untersucht: n.-Propylalkohol, n.-Butylalkohol, Isoamylalkohol, n.-Heptylalkohol, n.-Oktylalkohol, Zimmtalkohol, Cetylalkohol. In folgender Tabelle sind die angewendeten Substanzmengen, die Molen Substanz in 100 g Lösungsmittel dividiert durch 100, die beobachteten Depressionen, die gefundenen Molekelgewichte und die Abweichungen derselben vom theoretischen Werte in Prozenten angegeben.

---

[1]) Auwers, Diese Zeitschr. **12,** 706 (1893). — W. Biltz, Diese Zeitschr. **27,** 548 (1898). Aus Versehen ist dort die Kurve des Citronellylalkohols (Seite 538) nicht auf Molen in 100 g Lösungsmittel, sondern auf g Substanz in 100 g Lösungsmittel bezogen worden, ein Fehler, der die Kurve etwas zu wenig ansteigen lässt.



g Substanz	$\frac{Mol}{100}$ Subst. in 100 g Lös.	Depression	Molekelgewicht	Abweichg. in %
1. *n*-Propylalkohol[1]**), $CH_3.CH_2.CH_2OH = 60$.**				
Lösungsmittel: 16·085 g Benzol.				
0·0380	0·39	0·194	61	1·5
0·1679	1·74	0·717	73	21·6
0·5100	5·28	1·484	107	78·0
1·0682	11·07	2·243	148	146·6
1·8256	18·92	2·997	189	215·5
2. Lösungsmittel[2]**): 14·57 g Benzol.**				
0·0481	0·55	0·269	61	2·3
0·2403	2·75	1·007	82	36·5
0·5851	6·69	1·711	117	95·0
1·0644	12·18	2·376	154	156·7
1·6651	19·05	3·029	189	220·0
3. *n*-Butylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH = 74$.				
Lösungsmittel: 15·79 g Benzol.				
0·0348	0·29	0·151	73	— 1·4
0·2074	1·77	0·749	88	18·5
0·5852	5·01	1·478	125	69·4
1·1989	10·26	2·232	170	129·8
2·0094	17·20	3·005	212	186·2
4. Isobutylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH—CH_2OH = 74$.				
Lösungsmittel: 15·705 g Benzol.				
0·0354	0·30	0·150	75	1·5
0·1894	1·63	0·697	86	16·9
0·5703	4·91	1·526	119	60·8
0·9559	8·22	2·077	146	98·0
1·7234	14·83	2·915	188	154·3
5. Isoamylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH—CH_2—CH_2OH = 88$.				
Lösungsmittel: 16·77 g Benzol.				
0·0361	0·24	0·124	87	— 1·4
0·1859	1·26	0·563	98	11·9
0·5172	3·50	1·195	129	46·6
1·1705	7·93	1·969	177	101·1
2·1195	14·36	2·796	226	156·8
6. *n*-Heptylalkohol, $CH_3.(CH_2)_5.CH_2OH = 116$.				
Lösungsmittel: 15·485 g Benzol.				
0·0397	0·22	0·118	109	— 6·3
0·2312	1·29	0·583	128	10·4

[1]) Zur Zeichnung der Kurve auf Seite 152 verwendet.

[2]) Zur Zeichnung der Kurve auf Seite 158 verwendet.

g Substanz	$\frac{Mol}{100}$ Subst. in 100 g Lös.	Depression	Molekelgewicht	Abweichg. in %
0·6296	3·50	1·176	173	49·0
1·2420	6·91	1·773	226	95·0
1·8255	10·16	2·229	264	128·0
2·7388	15·25	2·877	307	165·0

7. *n*-Oktylalkohol[1]) (Präparat von Kahlbaum), $CH_3.(CH_2)_6.CH_2OH = 130$.

Lösungsmittel: 15·16 g Benzol.

0·0515	0·26	0·141	120	— 7·3
0·2984	1·51	0·658	150	15·0
0·9486	4·81	1·434	218	67·8
1·7735	9·00	2·100	278	114·2
2·9148	14·79	2·889	333	156·0

8. *n*-Oktylalkohol (Präparat von Schimmel & Co.).

Lösungsmittel: 15·70 g Benzol.

0·0422	0·21	0·099	136	4·4
0·2669	1·31	0·570	149	14·7
0·8315	4·07	1·281	207	59·0
1·9158	9·39	2·125	287	120·9
3·2268	15·81	2·974	345	165·8

9. Zimmtalkohol, $C_6H_5.CH=CH.CH_2OH = 134$.

Lösungsmittel: 15·335 g Benzol.

0·0448	0·22	0·112	130	— 2·7
0·1923	0·94	0·444	141	5·4
0·6125	2·98	0·975	205	52·8
1·1131	5·42	1·505	241	79·9
1·5686	7·63	1·879	272	103·2
2·5236	12·28	2·550	323	140·7

10. Cetylalkohol, $C_{16}H_{33}OH = 242$.

Lösungsmittel: 15·90 g Benzol.

0·0864	0·22	0·113	240	— 0·8
0·3046	0·79	0·375	255	5·4

11. Lösungsmittel: 13·41 g Naphtalin[2]).

Wegen Hochsublimierens von Lösungsmittel nur 13·21 g in Rechnung gezogen.

0·0746	0·23	0·150	260	7·3
0·2010	0·63	0·400	262	8·3
0·4465	1·40	0·880	265	9·5
1·0955	3·43	2·066	277	14·4
1·7875	5·59	3·170	294	21·7

[1]) Diese Werte wurden zur Zeichnung der Kurve verwendet.

[2]) Diese Werte wurden zur Konstruktion der Kurve verwendet.

g Substanz	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. in 100 g Lös.	Depression	Molekelgewicht	Abweichg. in %
	12. Cetylalkohol[1]). Schmelzpunkt 49°.			
	Lösungsmittel: 15·02 g Naphtalin. 14·82 in Rechnung gezogen.			
0·0898	0·25	0·174	240	— 0·7
0·3171	0·88	0·582	254	4·8
0·7171	2·00	1·289	259	7·0
1·2499	3·48	2·152	270	11·7
1·8216	5·08	2·960	286	18·4

Zu diesen untersuchten Alkoholen wurden die schon früher bearbeiteten: Methylalkohol[2]) und Äthylalkohol[3]) zum Vergleiche herangezogen. In den folgenden Kurventafeln sind die untersuchten Alkohole zusammengestellt; die Kurven sind nach der von Auwers[4]) vorgeschlagenen Methode gezeichnet, indem auf der Abscisse die $^1/_{100}$ Molen Substanz in 100 g Lösungsmittel und auf der Ordinate die Abweichungen der gefundenen Molekelgewichte vom theoretischen in Prozenten eingetragen wurden. Diese Methode hat bekanntlich den Vorteil, dass man Kurven erhält, welche direkt äquimolekulare Lösungen vergleichen.

Aus der Fig. 1 (Seite 254) ersieht man, dass das Ansteigen der Kurven vom Molekelgewichte abhängig, aber diesem nicht proportional ist. Die Kurven von Methyl- und Äthylalkohol[5]) steigen am stärksten; es folgen Propyl-, Butyl- und Amylalkohol. Vom normalen Amylalkohol war kein Präparat zugänglich; indessen bewirkt, wie die Kurven der Butylalkohole[6]) beweisen, eine Verzweigung der Kette, zum mindesten unter den niedrigeren Gliedern der Alkoholreihe, keinen sehr erheblichen Unterschied gegenüber der normalen Verbindung.

Im folgenden rücken die Kurven so nahe aneinander, dass die Kurven von Heptyl- und Oktylalkohol besonders gezeichnet werden mussten, um die Übersichtlichkeit nicht zu stören (Fig. 2, Seite 254). Vom Oktylalkohol wurden zwei aus verschiedenen Fabriken stammende Präparate untersucht; sie lieferten dieselben Werte. Unter sich stimmen die Kurven von Heptyl- und Oktylalkohol zwar gut, indessen machen sich

---

[1]) Dieses besonders reine Präparat des schwer rein zu erhaltenden Cetylalkohols verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor F. Krafft in Heidelberg. Herr Dr. H. Seyler in Greifswald hatte die Freundlichkeit, obige Bestimmungen auszuführen.

[2]) Auwers, Diese Zeitschr. 12, 691 (1893).

[3]) Beckmann, Diese Zeitschr. 2, 728 (1888).

[4]) Auwers, Diese Zeitschr. 21, 339 (1896).

[5]) Zum Zwecke der Zeichnung wurden die älteren Bestimmungen unter Zugrundelegung der Konstante 50 statt 49 umgerechnet.

[6]) Vergl. Seite 158.

hier die Versuchsfehler doch so stark geltend, dass die Kurven dieser beiden Alkohole nicht den Kurven IV und V (Fig. 1) folgen, sondern mit ihnen zusammenfallen, teilweise sie sogar übersteigen. Diese Erscheinung kann nicht besonders auffallen, zumal, wenn man bedenkt,

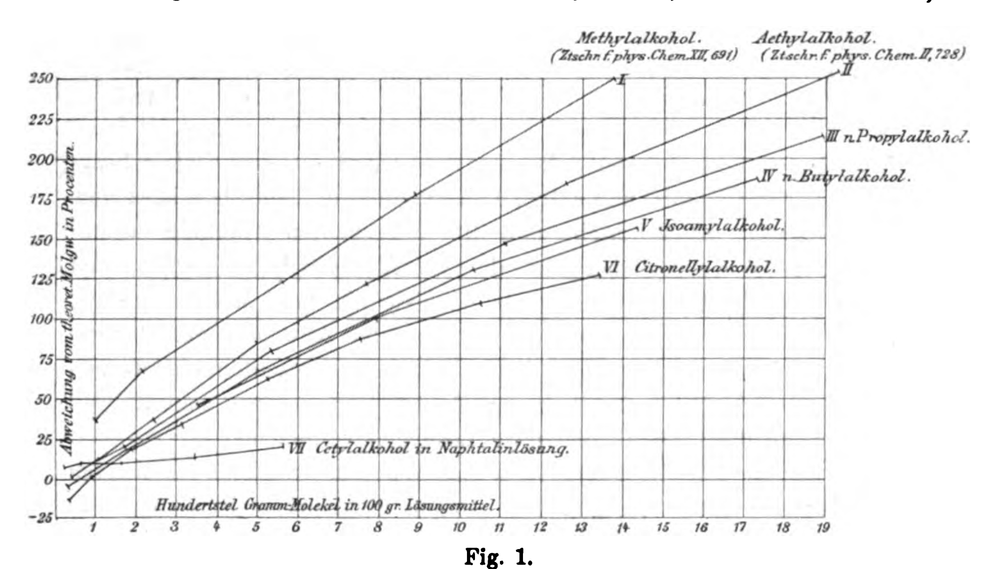


Fig. 1.

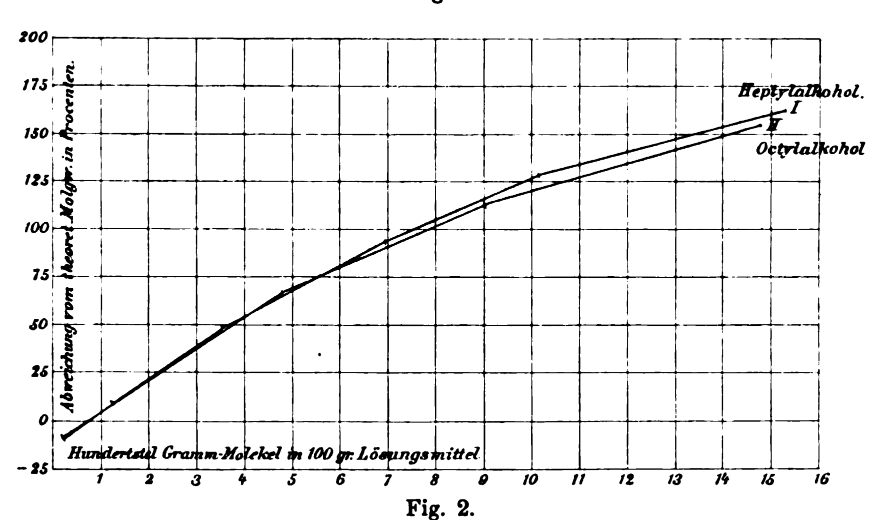


Fig. 2.

dass die Kurve V die des Isoamylalkohols ist; die des normalen hätte ein wenig höher zu liegen. Der Zimmtalkohol, dessen Kurve hier der Deutlichkeit halber fortgelassen ist, verhält sich ähnlich, wie der Heptyl- und Oktylalkohol.

Ein normaler gesättigter Decylalkohol war mir nicht zugänglich, indessen kann der Citronellylalkohol [1]) seine Stelle vertreten, der als Isodecylalkohol mit einer Doppelbindung aufzufassen ist. Beim Cetylalkohol liess sich für den vorliegenden Zweck Benzol als Lösungsmittel nicht verwenden, da die Löslichkeit dieses Alkohols in ihm, wie schon Paternò [2]) und Auwers [3]) fanden, und wie ich bestätigen konnte, zu gering ist [4]). Dagegen lässt sich dieser Alkohol in Naphtalin sehr leicht untersuchen. Es hat dies nur den grossen Übelstand, dass man dadurch keine Werte erhält, die direkt mit den in Benzollösung erhaltenen verglichen werden können. Andererseits ist es aber auch nicht möglich, die niedrigeren Homologen der Alkoholreihe in Naphtalin zu untersuchen, weil ihre Siedepunkte an den Gefrierpunkt des Naphtalins herankommen, teilweise sogar noch unter demselben liegen. Nur Heptyl- und Oktylalkohol, deren Siedepunkte etwa 100° höher als der Gefrierpunkt des Naphtalins liegen, wurden untersucht; die erhaltenen Kurven, die ich hier ebensowenig wie die Versuchszahlen mitteilen will, fallen mit der des Cetylalkohols zusammen; es wird dadurch bestätigt, falls man überhaupt auf diese Ermittelungen Wert legen darf, dass die Unterschiede der Kurven in Naphtalin weniger prägnant sind.

Aus allem folgt, dass eine deutliche, direkte Beziehung zwischen Molekelgrösse und Ansteigen der Molekelkurve besteht. Bei den höheren Gliedern der Reihe sind die Differenzen in der Neigung der Kurven geringer, wie ja überhaupt die Differenzierung der Eigenschaften mit steigendem Molekelgewicht innerhalb der homologen Reihen abnimmt. Daraus folgt aber, dass man nur Körper von gleicher Molekelgrösse vergleichen darf, falls der Einfluss, den die Stellung der Hydroxylgruppe ausübt, gezeigt werden soll.

Einfluss der Stellung der Hydroxylgruppe.

Im folgenden sind die Werte angegeben, die bei der Untersuchung einer Reihe sekundärer und tertiärer Alkohole erhalten wurden:

---

[1]) W. Biltz, Diese Zeitschr. **27**, 537 (1898).

[2]) Paternò, Gazz. chim. **19**, 640 (1889).

[3]) Auwers, Diese Zeitschr. **12**, 706 (1893).

[4]) Aus diesem Grunde ist die letzte Bestimmung Paternòs, welche für das Molekelgewicht den Wert 433·6 lieferte, zu verwerfen.

g Substanz	Beobachtete Depression	Gef. Molekelgewicht

13. Isopropylalkohol, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-OH = 60$.

Lösungsmittel: 15·02 g Benzol.

0·0440	0·245	60
0·1983	0·876	75
0·5201	1·611	108
1·1002	2·462	149
1·7276	3·176	181

14. sek. Butylalkohol, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-OH = 74$.

Lösungsmittel: 15·965 g Benzol.

0·0373	0·156	75
0·1761	0·677	81
0·5057	1·475	107
1·0210	2·275	141
1·9204	3·322	181

15. Trimethylkarbinol, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C-OH = 74$.

Lösungsmittel: 14·47 g Benzol.

0·0340	0·150	78
0·1432	0·597	83
0·3559	1·214	101
0·8114	2·087	134
1·2627	2·787	157

16. Lösungsmittel: 15·12 g Benzol[1].

0·0332	0·150	73
0·1631	0·660	82
0·4871	1·500	107
1·0037	2·382	139
1·5776	3·150	166

17. Dimethyläthylkarbinol, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C-OH = 88$.

Lösungsmittel: 16·32 g Benzol.

0·0354	0·122	89
0·1638	0·541	93
0·5272	1·431	113
1·1020	2·420	140
1·8262	3·386	165

[1] Zur Zeichnung der Kurve verwendet.

18. **Methyldiäthylkarbinol**, $\begin{matrix}CH_3\\ C_3H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C{-}OH = 102.$ Siedep. 119—121°[1]).

Lösungsmittel: 15·49 g Benzol.

g Substanz	Beobachtete Depression	Gef. Molekelgewicht
0·0384	0·122	102
0·1958	0·612	103
0·6263	1·733	117
1·2068	2·906	134
1·5708	3·551	143

19. **Allyldimethylkarbinol**, $\begin{matrix}CH_2{=}CH{-}CH_2\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C{-}OH = 100.$ Siedep. 118—119°.

Lösungsmittel: 15·72 g Benzol.

g Substanz	Beobachtete Depression	Gef. Molekelgewicht
0·0382	0·131	93
0·1918	0·596	102
0·5464	1·509	115
1·0228	2·500	130
1·5820	3·491	144

20. **Triäthylkarbinol**, $\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C{-}OH = 116.$ Siedep. 160—161°.

Lösungsmittel: 15·36 g Benzol.

g Substanz	Beobachtete Depression	Gef. Molekelgewicht
0·0531	0·160	108
0·2686	0·751	116
0·6764	1·766	125
1·1289	2·767	133
1·3186	3·208	134

21. **Allylmethyläthylkarbinol**, $\begin{matrix}CH_2{=}CH{-}CH_2\\ CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C{-}OH = 114.$ Siedep. 139—140°.

Lösungsmittel: 15·27 g Benzol.

g Substanz	Beobachtete Depression	Gef. Molekelgewicht
0·0393	0·111	116
0·2326	0·641	119
0·6078	1·560	128
1·1638	2·682	142
1·8568	3·850	158

22. **Methylhexylkarbinol**, $\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_{13}\end{matrix}\!\!>CH{-}OH = 130.$

Lösungsmittel: 15·24 g Benzol.

g Substanz	Beobachtete Depression	Gef. Molekelgewicht
0·0416	0·112	122
0·2731	0·640	140
0·7727	1·411	180
1·5976	2·283	230
2·6182	3·164	272

[1]) Diese und die folgenden Siedepunktsangaben verdanke ich einer gütigen Privatmitteilung von Alexander Saytzeff.

g Substanz	Beobachtete Depression	Gef. Molekelgewicht
23. Methyldipropylkarbinol, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} > C-OH = 130$. Siedep. 160—161°.		
Lösungsmittel: 15·195 g Benzol.		
0·0400	0·109	121
0·2703	0·684	130
0·5641	1·376	135
1·1699	2·667	144
1·6631	3·632	151
24. Propyldiäthylkarbinol, $\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C-OH = 130$. Siedep. 159—159·5°.		
Lösungsmittel: 14·665 g Benzol.		
0·2698	0·656	144
0·6759	1·600	144
1·2746	2·775	157
1·7214	3·545	166
25. Allylmethylpropylkarbinol, $\begin{matrix} CH_2=CH-CH_2 \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > COH = 128$. Siedep. 157—160°.		
Lösungsmittel: 15·51 g Benzol.		
0·0385	0·105	118
0·1951	0·489	129
0·5994	1·388	139
1·1349	2·380	154
1·8072	3·451	169
26. Allyldiäthylkarbinol, $\begin{matrix} CH_2=CH-CH_2 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C-OH = 128$. Siedep. 155—157°.		
Lösungsmittel: 15·515 g Benzol.		
0·0414	0·120	111
0·2616	0·670	126
0·6501	1·550	135
1·2409	2·694	148
1·9141	3·840	161
27. Allylmethylnormalbutylkarbinol[1]**,** $\begin{matrix} CH_2=CH-CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3.CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} > C-OH = 142$.		
Lösungsmittel: 15·21 g Benzol. Siedep. 177—178°.		
0·0494	0·124	131
0·2309	0·534	142
0·6005	1·290	153
1·1759	2·289	169
1·8908	3·352	185

[1]) Präparat von Saytzeff; laut Privatmitteilung in der Litteratur noch nicht beschrieben.

g Substanz	Beobachtete Depression	Gef. Molekelgewicht

28. **Allylmethyltertiärbutylkarbinol**, $\begin{matrix} CH_2{=}CH{-}CH_2 \\ CH_3 \\ (CH_3)_3C \end{matrix} \Big\rangle C{-}OH = 142.$ Siedep. 167—167·5°.

Lösungsmittel: 15·96 g Benzol.

0·0425	0·103	129
0·2449	0·559	137
0·6460	1·409	144
1·2932	2·659	152
2·0418	3·989	160

29. **Äthyldipropylkarbinol**, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \Big\rangle C{-}OH = 144.$ Siedep. 177—178°.

Lösungsmittel: 15·50 g Benzol.

0·0398	0·097	132
0·2412	0·542	144
0·6574	1·388	153
1·2684	2·465	166
1·9351	3·497	178

30. **Allyldipropylkarbinol**, $\begin{matrix} CH_2{=}CH{-}CH_2 \\ C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \Big\rangle C{-}OH = 156.$ Siedep. 191—193°.

Lösungsmittel: 15·20 g Benzol.

0·0394	0·100	130
0·2221	0·482	152
0·6364	1·289	162
1·2838	2·370	178
2·0604	3·490	194

31. **Triphenylkarbinol**, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle C{-}OH = 260.$

Lösungsmittel: 16·225 g Benzol.

0·0681	0·088	238
0·2440	0·304	247
0·7890	0·945	257
1·3013	1·515	265

Mit Hilfe dieses Materials konnte ein Vergleich zugehöriger Alkohole mit verschiedener Lage der Hydroxylgruppe unternommen werden. Zu diesem Zwecke wurden die Resultate wieder in Kurven zusammengestellt, die diesmal, wo es sich um Körper gleicher Molekelgrösse handelte, so konstruiert wurden, dass auf den Abscissen die Depressionen, auf den Ordinaten die gefundenen Molekelgewichte eingetragen wurden.

Die beiden Propylalkohole (Fig. 3) ergeben sehr nahe aneinander liegende Werte, indessen lässt sich erkennen, dass der normale Propylalkohol stärker ansteigt als der sekundäre. Der ungesättigte Propylalkohol, der Allylalkohol[1]), zeigt etwas höhere Werte, als der normale Propylalkohol.

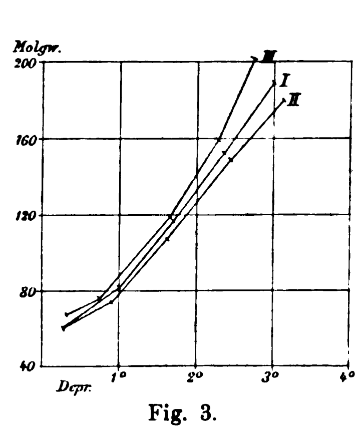


Fig. 3.

I. Propylalkohol.
II. Isopropylalkohol.
III. Allylalkohol (Diese Zeitschr. **15**, 43).

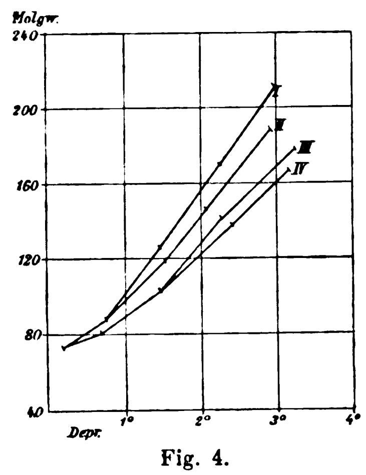


Fig. 4.

I. n. Butylalkohol.
II. Isobutylalkohol.
III. sek. Butylalkohol.
IV. Trimethylkarbinol.

Etwas grösser wird der Unterschied bei den Butylalkoholen (Fig. 4), von denen alle vier Isomeren untersucht wurden. Es zeigt sich, dass der norm. prim. Butylalkohol am stärksten ansteigt. Es folgt der Isobutylalkohol mit etwas schwächerer Steigung, während das Methyläthylkarbinol und das Trimethylkarbinol am wenigsten ansteigende Kurven liefern. Das Trimethylkarbinol ist sehr genau untersucht worden. Es existieren darüber bereits Angaben von Paternò[2]) und von Auwers[3]). Von mir wurden zwei Bestimmungsreihen mit Trimethylkarbinol ausgeführt. Das Versuchsmaterial war von Kahlbaum bezogen worden, mehrmals fraktioniert und durch teilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des flüssigen Teiles noch besonders gereinigt. Beide Versuchsreihen ergaben mit den Auwersschen und unter sich gut stimmende Werte. Das Trimethylkarbinol nimmt demgemäss dem normalen Butylalkohol gegenüber völlig die Stellung eines tertiären Alkohols ein.

---

[1]) Auwers, Diese Zeitschr. **15**, 43 (1894).
[2]) Paternò, Gazz. chim. **19**, 640 (1889).
[3]) Auwers, Diese Zeitschr. **12**, 691 (1893).

Aus der Amylreihe waren mir zwei Isomere zugänglich, der Isoamylalkohol und das Dimethyläthylkarbinol, deren Kurven in Fig. 5 abgebildet sind.

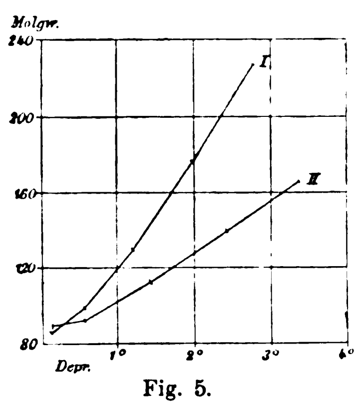


Fig. 5.

I. Isoamylalkohol.
II. Dimethyläthylkarbinol.

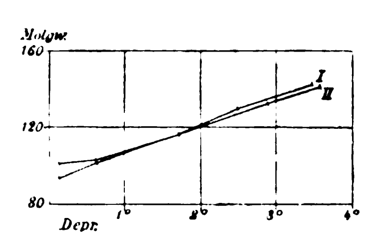


Fig. 6.

I. Allyldimethylkarbinol.
II. Methyldiäthylkarbinol.

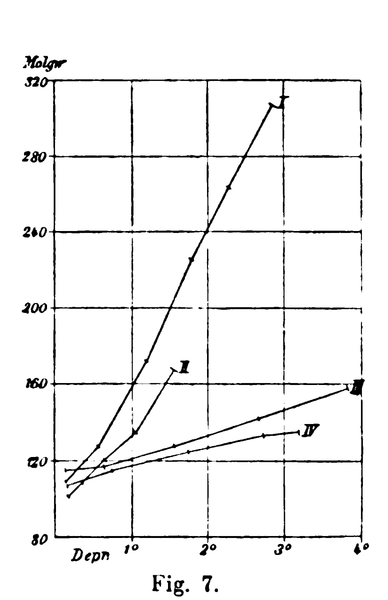


Fig. 7.

I. n. pr. Heptylalkohol.
II. Benzylalkohol.
III. Allylmethyläthylkarbinol.
IV. Triäthylkarbinol.

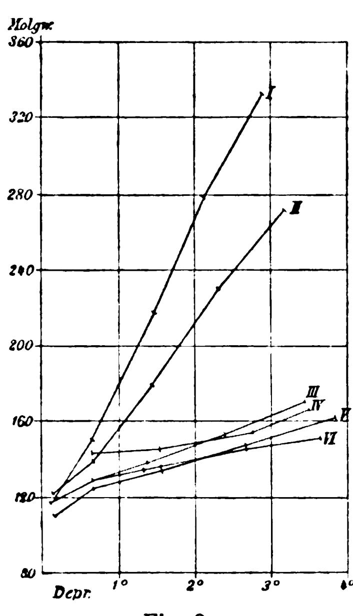


Fig. 8.

I. n. pr. Oktylalkohol.
II. Methylhexylkarbinol.
III. Allylmethylpropylkarbinol.
IV. Propyldiäthylkarbinol.
V. Allyldiäthylkarbinol.
VI. Methyldipropylkarbinol.

Von Hexylalkoholen standen zwei tertiäre zur Verfügung, das Methyldiäthylkarbinol und das Allyldimethylkarbinol (Fig. 6).

Von Alkoholen mit sieben Kohlenstoffatomen sind zwei primäre untersucht worden, der normale primäre Heptylalkohol und der Benzylalkohol[1]. Auf den letzteren als Vergleichsobjekt möchte ich keinen besonderen Wert legen, da das Vorhandensein eines Benzolkernes die Verhältnisse komplizieren könnte. Indessen tritt auch hier wieder das starke Ansteigen beider Alkohole den ungesättigten und gesättigten tertiären gegenüber deutlich zu Tage (Fig. 7).

Besonders übersichtliche Resultate hat der Oktylalkohol geliefert, von dem sechs Isomere zur Verfügung standen. Unter den untersuchten befindet sich auch der sekundäre Oktylalkohol, welcher in der Kurventafel 8 seine Stelle zwischen dem primären und den vier tertiären gefunden hat.

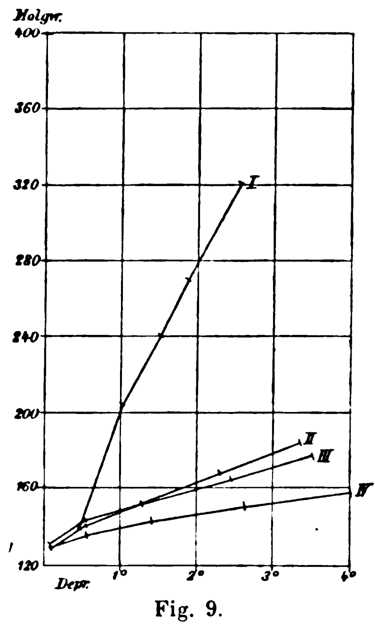


Fig. 9.

I. Zimmtalkohol.
II. Allylmethylnormalbutylkarbinol.
III. Äthyldipropylkarbinol.
IV. Allylmethyltertiärbutylkarbinol.

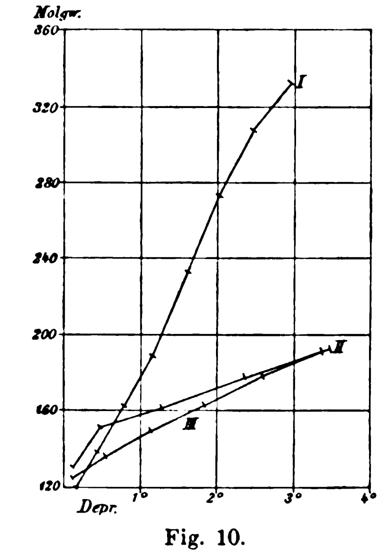


Fig. 10.

I. Citronellylalkohol.
II. Allyldipropylalkohol.
III. Linalool.

Für die Nonylreihe (Fig. 9) kann man den Zimmtalkohol zum Vergleiche heranziehen, denn dass Doppelbindungen oder das Vorhandensein eines Benzolkerns von keinem bedeutenden Einfluss sind, hat

[1] Auwers, Diese Zeitschr. 12, 692 (1893).

sich bei dem Vergleiche der Allylverbindungen und des Benzylalkohols mit den entsprechenden gesättigten, bezw. aliphatischen Körpern gezeigt.

Für die Decylreihe schliesslich bilden der Citronellylalkohol, das Linalool[1]) und das Allyldipropylkarbinol, sämtlich ungesättigte Verbindungen, die Repräsentanten (Fig. 10).

Das vorliegende Versuchsmaterial bildet somit eine Bestätigung der von mir schon früher[2]) aufgestellten Gesetzmässigkeit: Primäre Alkohole liefern die am stärksten ansteigenden kryoskopischen Molekelkurven, sekundäre weniger, noch weniger tertiäre. Es zeigt sich dies um so deutlicher, je höher das Molekelgewicht der Substanz ist. Am anschaulichsten bezeichnet man die ganze Erscheinung damit, dass man sagt: Je exponierter die Hydroxylgruppe steht, desto höhere Molekelgewichte findet man in konzentrierten Lösungen. Begreiflicherweise werden bei hochmolekularen Körpern die schützenden Fähigkeiten der grösseren Massen grösser sein, als bei einer kleinen Molekel. Demgemäss sind auch hier die Unterschiede im kryoskopischen Befund markanter.

Als praktische Konsequenz dieser Resultate ergiebt sich zunächst, dass man das kryoskopische Verhalten vieler Körper vorher sagen kann. So musste man annehmen, dass die drei Alkohole: Phenylkarbinol, Diphenylkarbinol und Triphenylkarbinol Kurven liefern würden, deren Neigung in der genannten Reihenfolge abnehmen müsste. Denn erstens weist das Molekelgewicht dieser Körper beträchtliche Unterschiede auf, und zweitens steht die Hydroxylgruppe im ersten Falle primär, im zweiten sekundär und im dritten tertiär. Phenylkarbinol und Diphenylkarbinol[3]) waren bereits untersucht, vom Triphenylkarbinol machte ich einige Bestimmungen, und es ergab sich, dass in der That der erwartete Zusammenhang besteht, wie ihn die Kurventafel[4]) (Fig. 11) zeigt.

Vielleicht wird auch bisweilen die Molekelkurve als Kriterium dienen können, um die Natur eines Alkohols festzustellen, wie dies in ähnlicher Weise bekanntlich leicht möglich ist, wenn es sich um die Unterscheidung eines Ketons und eines Alkohols handelt. In dem letzten Falle muss man, wie die mitgeteilten Beobachtungen zeigen, in-

---

[1]) W. Biltz, Diese Zeitschr. 27, 541 (1898).

[2]) W. Biltz, Diese Zeitschr. 27, 547.

[3]) Auwers, Diese Zeitschr. 12, 692 (1893).
Beckmann, Diese Zeitschr. 2, 728 (1888). Die Werte sind auf die Konstante 50 statt 49 umgerechnet worden.

[4]) Die Kurven sind nach der Methode von Auwers gezeichnet.

dessen stets noch bei hochmolekularen Körpern die Frage in Betracht ziehen, ob vielleicht ein tertiärer Alkohol vorliegen kann.

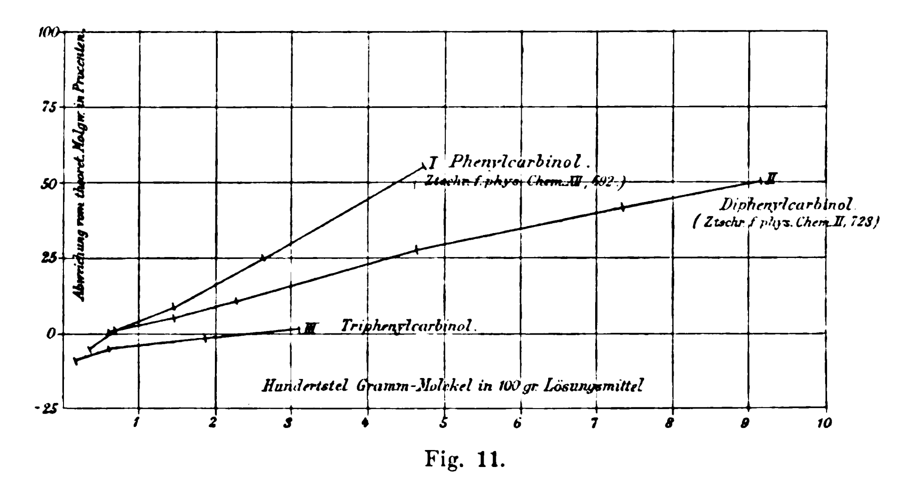


Fig. 11.

In theoretischer Beziehung sind die angeführten Thatsachen insofern von Interesse, als sie einige Analoga auf dem Gebiete der Associationslehre überhaupt haben. Ich möchte hier auf diese noch kurz hinweisen, ohne jedoch weitere Konsequenzen aus ihnen zu ziehen.

Erstens möchte ich die Arbeiten von Ramsay und Shields über „Molekulargewichte von Flüssigkeiten" [1]) erwähnen. Diese Forscher fanden nämlich, dass der aus der Oberflächenspannung gefolgerte Associationsgrad der Alkohole im allgemeinen mit steigendem Molekelgewicht abnimmt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten, falls man überhaupt die ganze Erscheinung, um die es sich hier handelt, als Association und die auf kryoskopischem Wege ermittelten Kurven als Associationskurven auffasst. Allerdings darf nicht unerwähnt bleiben, dass die von Ramsay und Shields an den reinen Substanzen beobachteten Associationsgrade unterhalb der nach der Gefriermethode in Lösung gefundenen bleiben.

In ganz auffälliger Übereinstimmung stehen ferner meine Resultate mit einer von J. Traube [2]) gefundenen Gesetzmässigkeit. Traube findet nämlich für die von ihm Kovolumen benannte Grösse, welche bekanntlich eine Funktion von Dichte, Molekelgewicht und Zusammensetzung der Körper ist, folgende Regeln:

---

[1]) Ramsay und Shields, Diese Zeitschr. 12, 468 (1893).

[2]) Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1027 (1896).

1. In homologen Reihen wächst das Kovolumen vom ersten zu den nächstfolgenden Gliedern und nimmt für die mittleren und höheren Glieder einen konstanten Wert an.

2. Bei isomeren Stoffen wächst das Kovolumen von den primär zu den sekundär, zu den tertiär substituierten Verbindungen.

Da das Kovolumen der Association umgekehrt proportional ist, so besagen diese Sätze dasselbe, was aus dem hier angeführten Material zu schliessen ist, immer vorausgesetzt, dass es sich thatsächlich um Association handelt.

Gegen die Annahme einer Association wendet sich in jüngster Zeit Smith[1], der unter anderem seine Resultate an der Hand der Dissociationsformel $K = c \cdot \frac{y^2}{1-y}$ prüft. Bei Oximen und Säuren ergab sich in der That für K ein konstanter Wert, ein interessanter Beweis für die auch sonst unzweifelhaft festgestellte Existenz von associierten Doppelmolekeln dieser Verbindungsklassen. Dass andere Körperklassen keine solche Konstanten zeigten, kann aber nicht, wie es Smith thut, gegen die Associationshypothese zu Felde geführt werden, da bei ihnen die Zahl der einfachen Molekel, die sich zu einer associierten zusammenlagern, nicht bekannt und vielfach, z. B. bei den Alkoholen, sicher nicht gleich zwei ist. In diesem Falle darf natürlich die angeführte Dissociationsformel nicht angewendet werden.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

[1]) Smith, Kryoskopische Untersuchungen. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1898.

Die Genesis von Daltons Atomtheorie. III.

Von

Heinrich Debus.

Einleitung.

Sir Henry E. Roscoe und Dr. Arthur Harden schliessen aus Notizen (R. 13, K. 13)[1]), die sich Dalton zu einer am 27. Januar 1810 in London gehaltenen Vorlesung gemacht hatte, dass dessen Atomtheorie, entgegen der gewöhnlichen Annahme, nicht von dem empirischen Multiplengesetz, sondern umgekehrt, das Multiplengesetz von der Atomtheorie abgeleitet sei. Nach ihnen waren es Betrachtungen über die Diffusion der Gase, welche Dalton zu seiner Atomtheorie führten (Z. **22**, 241). Diese Ansicht haben sie vor drei Jahren in einer besonderen Schrift (R.) publiziert. Im Juni des vergangenen Jahres ist nun auch eine deutsche Übersetzung dieses Werkchens aus der Feder des Herrn Prof. Kahlbaum erschienen, eine Übersetzung, die von den Verfassern gelesen und gebilligt ist.

In zwei Abhandlungen (Z. **20**, 359; **24**, 325) glaube ich nachgewiesen zu haben, dass die Ansicht von Roscoe und Harden über die Entstehung von Daltons Atomtheorie, abgesehen von inneren Widersprüchen, mit den Thatsachen nicht stimmt und demgemäss unhaltbar ist.

---

[1]) Abkürzungen:

R.	bedeutet:	A new View of the Origin of Daltons Atomic Theorie by Henry E. Roscoe and Arthur Harden. London 1896.
K.	„	Die deutsche Ausgabe von R., übersetzt von Kahlbaum. Leipzig, Johann Ambrosius Barth 1898.
N. S.	„	A new System of Chemical Philosophy by John Dalton.
Mem.	„	Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester.
T.	„	A System of Chemistry by Thomas Thomson. Edinburgh 1807.
L.	„	System der antiphlogistischen Chemie von Lavoisier, übersetzt von Hermbstädt. Berlin 1792.
L. S.	„	Lavoisiers Schriften, übersetzt von Weigel und Link.
Z.	„	Diese Zeitschrift.
$M/S = C$	„	Die Hypothese, dass gleiche Volumina verschiedener Gase bei 0° C. und 760 mm Druck eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten.

In seiner synthetischen Chemie, welche die Beschreibung der Atomtheorie enthält, beginnt Dalton mit der Aufzählung der Grundsätze, Hypothesen und Regeln, nach denen die Anzahl der Atome in Verbindungen zu ermitteln sind, ohne auf die ersten Keime dieser Grundsätze und Regeln, sowie deren Entwickelung zu den Gestalten und Formen, in denen sie vorgeführt werden, aufmerksam zu machen. Der geniale Baumeister hat sorgfältig alle Werkzeuge und Pläne entfernt und zeigt ohne einleitende Bemerkungen sofort das fertige Gebäude. Es hat mir infolge dessen viel Zeit und Mühe gekostet, die zerstreuten Angaben zu sammeln und zu einem Bilde der Entwickelung der Atomtheorie zu vereinigen.

Seit Publikation meiner zweiten Abhandlung habe ich mehrere Thatsachen, mit deren Hilfe man den einzelnen Phasen der Genesis der Atomtheorie folgen kann, aufgefunden. Die Beschreibung der Entwickelung von Daltons Theorie im Lichte dieser Thatsachen, sowie einige Bemerkungen zu der deutschen Ausgabe von Roscoe und Hardens Schrift sind Gegenstand dieser Abhandlung.

Erster Abschnitt.

Die Entwickelung von Daltons Atomtheorie.

§ 1. Die Ansicht, dass die unzerlegbaren Körper aus unteilbaren Teilchen, Atomen, alle von gleicher Form, Grösse und Gewicht, die zerlegbaren aber aus Atomen verschiedener Beschaffenheit, namentlich verschiedenem Gewicht, bestehen, war schon vor Dalton allgemein angenommen (N. S. 141). Worin denn, kann man fragen, bestehen die Eigentümlichkeiten von Daltons Theorie? Dalton hat das unsterbliche Verdienst, die relativen Gewichte von Atomen und Molekeln zuerst bestimmt, sowie deren relativen Rauminhalt zuerst gemessen zu haben! Die Hypothesen und Regeln, welche ihm zu diesem Zwecke dienlich waren, schlage ich vor, Daltons Atomtheorie zu nennen (N. S. 213, 214; Z. 20, 361).

§ 2. John Dalton, Lehrer der Mathematik und Physik in Manchester, widmete die ersten Jahre seiner wissenschaftlichen Thätigkeit hauptsächlich der Meteorologie und wurde von dieser zur Chemie geführt. Ausser einem Werke, betitelt: Meteorological Observations and Essays, London 1793, hat er in den Memoiren der Literary and Philosophical Society of Manchester eine Reihe von Abhandlungen über Gegenstände, wichtig für die Meteorologie, wie: Verdampfung, Wärmeleitungsvermögen

der Flüssigkeiten, Temperaturänderungen durch Kompression und Ausdehnung der Luft, Expansivkraft des Wasserdampfes, Ausdehnung der Gase und Konstitution von Gasgemischen, veröffentlicht.

§ 3. Am Anfang dieses Jahrhunderts glaubte man, der Sauerstoffgehalt der Luft sei veränderlich und bedinge die Heilsamkeit derselben. Eine an Sauerstoff reichere Luft sollte der Gesundheit zuträglicher als wie eine daran ärmere sein. Man erfand Instrumente zur Schätzung des Sauerstoffgehaltes, es entstand der Luftgütemesser, das Eudiometer.

Die am häufigsten angewandte Methode, die relative Güte der Luft zu bestimmen, war die von Priestley[1]). Er mischte über Wasser ein gegebenes Volumen Luft mit dem gleichen Volumen Stickoxyd und beobachtete die Volumabnahme; je grösser diese, um so grösser der Sauerstoffgehalt der Luft. Über Priestleys Methode sagt Lavoisier (L. S. 4, 166): „Hätten wir nur diese Methode diesem berühmten Physiker zu verdanken, so verdiente er schon deshalb einen Platz unter den Männern, die sich um die Wissenschaft und die Menschheit sehr verdient gemacht haben.“ Um aber den absoluten Sauerstoffgehalt der Luft berechnen zu können, versuchte Lavoisier das Verhältnis, in welchem sich Stickoxyd und Sauerstoff über Wasser verbinden, zu bestimmen. Als wahrscheinlichstes Resultat fand er, dass sich 1 Volum Sauerstoff mit 1·7 Volum Stickoxyd zu einer im Wasser löslichen Verbindung, Salpetersäure, vereinigen. Sei $m = 1{\cdot}7$, das angewandte Luftvolum $= a$, das Volum des Stickoxyds $= b$ und der nicht von dem Wasser absorbierte Rückstand $= c$, dann ist:

$$\text{Sauerstoffgehalt der Luft} = \frac{a + b - c}{1 + m}.$$

Indem Lavoisier Luft und Stickoxyd wie Priestley mischte, fand er in drei Versuchen 25·3, 25·0 und 25·2 Volume Sauerstoff in 100 Volumen Luft, wogegen ihm frühere Versuche, Verbrennung von Kohle und Absorption der Kohlensäure, 27·5 Volume Sauerstoff gegeben hatten (L. S. 4, 171).

§ 4. Nach Erledigung der in § 2 erwähnten, für die Meteorologie wichtigen, physikalischen Arbeiten wollte Dalton auch den Sauerstoffgehalt der Luft bestimmen. Dieser Aufgabe widmete er sich im Jahre 1802 und unterbreitete am 12. November seine Resultate der Literary and Philosophical Society in einer Abhandlung, betitelt: „Experimental-

[1]) Experiments and Observations on different Kinds of Air by Joseph Priestley 1, 354. Birmingham 1790.



untersuchung über die Proportionen der Bestandteile der Atmosphäre" (Mem. (2) **1**, 244). Während dieser Untersuchung scheint er auf die Mängel der im letzten Paragraphen erwähnten Lavoisierschen Bestimmungsweise des atmosphärischen Sauerstoffs aufmerksam geworden zu sein, denn wir finden ihn im folgenden Jahre mit der Wiederholung der Versuche des grossen französischen Chemikers, offenbar mit der Absicht, das Verhältnis der Sauerstoff- und Stickstoffoxydmengen, welche sich über Wasser kondensieren, genauer zu bestimmen, beschäftigt. Diese Versuche leiteten Dalton zur Beobachtung und Erklärung der multiplen Proportionen, und sie sind eben deshalb für die Chemie von besonderer Wichtigkeit.

§ 5. Schon Priestley hatte bemerkt, dass das Verhältnis, in dem sich Stickoxyd und Sauerstoff verbinden, wesentlich von der Art und Weise abhängt, wie die Gase gemischt werden. Der Erfolg ist verschieden, wenn das Stickoxyd nach und nach, oder seine ganze Menge auf einmal zugefügt wird. Der Grund ist, dass, je nach der Art des Operierens, wechselnde Mengen von salpetriger und Salpetersäure, und nicht, wie Lavoisier annahm, nur Salpetersäure erzeugt werden. Wird nun immer genau in derselben Weise operiert, dann stimmen die Resultate annähernd untereinander für dieselbe Luft. Deshalb scheint Lavoisier geglaubt zu haben, nach der im § 3 gegebenen Formel den Sauerstoffgehalt der Luft mit hinreichender Genauigkeit berechnen zu können. Dalton fand, dass sich, unter den von Lavoisier beobachteten Bedingungen, nicht nur 1·7 Volume, sondern auch grössere Mengen Stickoxyd mit 1 Volum Sauerstoff verbinden können. Am 21. März 1803 bemerkt er in seinem Notizbuch: „Nitrous gas — 1·7 or 2·7 may be combined with oxygen, it is presumed." In deutscher Übersetzung: „Stickoxyd — es wird vermutet, dass 1·7 oder 2·7 mit Sauerstoff verbunden werden können"[1]). Die Versuche wurden im April unterbrochen und im August wieder aufgenommen. Am 4. schreibt Dalton:

„Es scheint auch, dass gleiche Teile von gewöhnlicher Luft und Stickoxyd, schnell gemischt, 112 oder 120 Rückstand geben. Folglich verbindet sich Sauerstoff und Stickoxyd im Verhältnis 1·7 : 1 oder 3·4 : 1" (R. 38, K. 35). Teile bedeuten hier Raumteile. Durch ein Versehen sind die Zahlen in umgekehrter Ordnung geschrieben, statt $O:NO = 1{\cdot}7:1$ und $O:NO = 3{\cdot}4:1$ sollte es heissen: $O:NO = 1:1{\cdot}7$ und $O:NO = 1:3{\cdot}4$. Dies sind die Grenzverhältnisse, in denen sich die

[1]) Kahlbaum übersetzt irrtümlich: Salpetergas kann, wie vorausgesetzt, mit Sauerstoff im Verhältnis von 1·7 oder 2·7 verbunden werden (R. 34), (K. 32).

Gase verbinden; 1 Volum Sauerstoff verbindet sich mit nicht weniger als mit 1·7 Volum Stickoxyd und mit nicht mehr als 3·4 Volum, aber zwischen diesen beiden, dürfen wir hinzusetzen, in jedem möglichen Verhältnis. Das erste 1 : 1·7 ist das schon von Lavoisier festgestellte, nur das zweite, 1 : 3·4, folgt aus Daltons Versuch, wenn in der Luft 20 Volumprozente Sauerstoff angenommen werden[1]). Wenn nämlich 100 Raumteile Luft mit 100 Raumteilen Stickoxyd gemischt 112 Raumteile Rückstand lassen, dann sind 88 Raumteile verschwunden. Diese bestehen aus Sauerstoff und Stickoxyd; beträgt der Sauerstoff der Luft 20 %, dann bleiben für das Stickoxyd 68 Raumteile, und 20 : 68 = 1 : 3·4. Beträgt der Rückstand aber 120, dann wird das Verhältnis wie 1 : 3. Wir wissen, dass Dalton die Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs von Lavoisier, Davy und Cavendish entlehnt hat (§ 6; N. S. 318; R. 35; K. 33). Wenn sich 1 Volum Sauerstoff mit 1·7 Volum Stickoxyd vereinigt, bildet sich nach Lavoisier Salpetersäure (L. S. **4**, 166). Weiter lehrt er: Das Stickoxyd besteht aus 1 Teil Stickstoff und ungefähr 2 Teilen Sauerstoff[2]), und die Salpetersäure aus 1 Teil Stickstoff und 4 Teilen Sauerstoff. Der Stickstoff kann sich aber noch in anderen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden, 1 Gewichtsteil mit weniger als 3 Gewichtsteilen Sauerstoff bildet salpetrige Säure (acide nitreux) (L. 99).

Die Salpetersäure enthält also doppelt soviel Sauerstoff, als wie das Stickoxyd. Verbinden sich 1·7 Raumteile Stickoxyd mit 1 Raumteil Sauerstoff zu Salpetersäure, dann folgt, dass in 1·7 Raumteilen Stickoxyd 1 Raumteil Sauerstoff enthalten sein muss.

Man hat also:

2 × (1·7) Vol. Stickoxyd	+	2 Vol. Sauerstoff	=	Salpetersäure	mit	4 Vol. Sauerstoff,
2 × (1·7) „ „	+	1 „ „	=	?	„	3 „ „
2 × (1·7) „ „					„	2 „ „

oder: die drei Körper enthalten Sauerstoffmengen, welche sich wie 2 : 3 : 4 verhalten.

Den Körper mit 3 Volumen Sauerstoff, welcher sich bildet, wenn 1 Volum Sauerstoff sich mit 3·4 Volumen Stickoxyd vereinigt, durfte Dalton als salpetrige Säure ansprechen. Lavoisier sagt zwar, die salpetrige Säure enthält weniger als wie 3 Teile Sauerstoff, bemerkt

---

[1]) Die Luft enthält nach Lavoisier (1792), (L. 57, 65) 27 Vol.,
„ „ „ „ Dalton (1801), (Mem. (1) **5**, 546) 27 Vol.,
„ „ „ „ Dalton, Ende 1802, Mem. (2) **1**, 244—258 aber nur 20·9 Vol.-% Sauerstoff.

[2]) Gewichtsteile.

aber zugleich, er könne nicht behaupten, dass seine Versuche im strengsten Verstand genau wären (L. 299).

§ 6. Auch Cavendish hat die Zusammensetzung der Salpetersäure[1]) bestimmt. Er fand im Mittel von drei Analysen (N. S. 318) 27·6 % Stickstoff und 72·4 % Sauerstoff.

Nach Lavoisier enthalten 100 Gewichtsteile Salpetersäure:

79·52 Gewichtsteile Sauerstoff und 20·46 Gewichtsteile Stickstoff.

Also findet für 1 Gewichtsteil Stickstoff in Salpetersäure:

	Lavoisier	3·88	Gewichtsteile Sauerstoff (L. S. 5, 126)
und	Cavendish	2·62	„ „

Hinsichtlich dieses Unterschiedes meint Lavoisier, dass Cavendish vielleicht salpetrige Säure und nicht Salpetersäure hervorgebracht habe (L. 299). Ist es so, dann muss, so schliesst Dalton, der Sauerstoff in der Säure von Cavendish zu dem in der Säure von Lavoisier (nach dem Multiplengesetz) in einem einfachen Verhältnis stehen. Und indem Dalton diese Vermutung durch Rechnung prüft, zeigt er, dass er schon im September 1803 die Bedeutung der multiplen Verhältnisse und ihre Tragweite erkannt hatte.

Hier folgt Daltons Rechnung:

Cavendish:

10 Az + 26 Oxy, gave acid by spark,

If this was nitrous, then 10 Az + 39 Oxy = nitric acid.

Lavoisier says:

$20\frac{1}{2}$ Az + $43\frac{1}{2}$ Oxy = 64 nitrous gas[2]),

36 Oxy

$20\frac{1}{2}$ Az + $79\frac{1}{2}$ Oxy = nitric acid (R. 35, K 33), (L. 298), (L. S. 5, 126).

In deutscher Übersetzung:

Cavendish:

10 Gewichtsteile Stickstoff + 26 Gewichtsteile Sauerstoff

gaben mit Funkenstrom eine Säure. Wenn diese salpetrige Säure war, dann

10 Gewichtsteile Stickstoff + 39 Gewichtsteile Sauerstoff

= Salpetersäure.

Lavoisier sagt:

$20\frac{1}{2}$ Gewichtsteile Stickstoff + $43\frac{1}{2}$ Gewichtsteile Sauerstoff

bilden 64 Gew.-T. Stickoxyd,

+ 36 Gewichtsteile Sauerstoff,

$20\frac{1}{2}$ Gewichtsteile Stickstoff + $79\frac{1}{2}$ „ „

bilden Salpetersäure.

---

[1]) Salpetersäure, Kohlensäure etc. bedeuten die wasserfreien Säuren, also nur Oxyde der betreffenden Elemente.

[2]) nitrous gas = Stickoxyd übersetzt Kahlbaum irrtümlich mit salpetrige Säure.

Dieses würde vorzüglich mit Cavendish stimmen.

Hiernach verhält sich der Sauerstoff von der Säure von Cavendish zu dem der Säure von Lavoisier nahe wie 2:3, wie schon anfangs dieses Paragraphen gefunden. Aber Daltons Versuche stimmten nicht mit obiger Rechnung, beide Säuren, die von Cavendish und Lavoisier, waren Salpetersäure.

§ 7. Der Ende § 5 erwähnte Körper mit 3 Volumen Sauerstoff, welchen 1 Volum Sauerstoff mit 3·4 Volumen Stickoxyd bildet, ist also wahrscheinlich salpetrige Säure. Zur Entscheidung dieser Frage waren neue Versuche nötig, und daran hat es Dalton nicht fehlen lassen. Im Oktober 1803, Mai und Juni 1804 und September 1805 hat er sich mit den von Stickoxyd und Sauerstoff entstehenden Verbindungen beschäftigt, es ist ihm jedoch nicht gelungen, reine salpetrige Säure darzustellen und ihre Zusammensetzung festzustellen. Dagegen hat er die in früheren Versuchen erhaltenen Zahlen genauer bestimmt. Den Endresultaten dieser Versuche giebt er (N. S. 330—331) folgende Fassung:

1. Es ist gezeigt worden, dass sich 1 Volum Sauerstoff mit 1·8 Volumen Stickoxyd über Wasser zu Salpetersäure verbinden. Weiter ist beobachtet, dass unter gewissen Umständen 1 Volum Sauerstoff sich mit 3·6 Volumen Stickoxyd vereinigt, also mit der gerade doppelten Quantität, Es ist also evident, dass eine Verbindung gebildet wird, welche doppelt so viele Molekeln Stickoxyd enthält, als nötig sind, um Salpetersäure zu erzeugen. Diese Verbindung kann man salpetrige Säure nennen, ihre Molekel besteht aus einem Atom Sauerstoff und zwei Molekeln Stickoxyd, verbunden durch chemische Verwandtschaft.

2. Wenn das andere Extrem, die geringste Quantität Stickoxyd, welche sich mit 1 Volum Sauerstoff verbinden kann, 0·9 Volum wäre, dann könnte man diese Verbindung Übersalpetersäure nennen. Obgleich es nun scheint, als wenn wir diese Verbindung allein nicht darstellen könnten, so ist es doch wahrscheinlich, dass sie existiert und sich immer zugleich mit Salpetersäure bildet, vielleicht sogar mit salpetriger Säure, wenn 1 Volum Sauerstoff mit 1·8 Volum Stickoxyd verbunden wird.

3. Wenn 1 Volum Sauerstoff sich mit 1·8 Volum Stickoxyd vereinigt, nehme ich an, dass nicht allein Salpetersäure, sondern eine Mischung von allen drei Säuren, salpetrige Säure, Salpetersäure und Übersalpetersäure in einem solchen Verhältnis entstehen, dass die Durchschnittszusammensetzung der Mischung der der Salpetersäure gleich ist.

In dieser Bemerkung erkennen wir Daltons Genius. Die salpetrige

Säure und die Übersalpetersäure[1]) (NO_3 nach Dalton) sind also, streng genommen, nur hypothetische Substanzen.

§ 8. Kehren wir nun zu der im § 5 erwähnten Multiplenreihe zurück. Wie man bemerkt, fehlt in derselben das erste Glied, das Stickoxydul. Hier musste sich Dalton fragen: lässt sich auch letzteres der Reihe einordnen?

Der berühmte Lavoisier, dem Dalton bisher folgte, macht, soweit mir bekannt, über die Zusammensetzung des Stickoxyduls keine Angaben. Aber ein anderer, damals eben angehender Chemiker, Humphry Davy, hatte im Jahre 1800 Versuche über die Oxyde des Stickstoffs mit folgenden Resultaten bekannt gemacht:

Drei Analysen des Stickoxyduls ergaben im Mittel

62·2 Gewichtsteile Stickstoff und 37·8 Gewichtsteile Sauerstoff.

drei Analysen des Stickoxyds ergaben im Mittel

44·4 Gewichtsteile Stickstoff und 55·6 Gewichtsteile Sauerstoff.

eine Analyse der Salpetersäure lieferte

29·5 Gewichtsteile Stickstoff und 70·5 Gewichtsteile Sauerstoff.

Hieraus folgt:

$$\frac{37{\cdot}8}{62{\cdot}2} : \frac{55{\cdot}6}{44{\cdot}4} : \frac{70{\cdot}5}{29{\cdot}5} = 1 : 2 : 3{\cdot}96,$$

oder in Worten: Auf gleiche Mengen Stickstoff bezogen verhalten sich die Sauerstoffmengen von Stickoxydul, Stickoxyd und Salpetersäure wie

1 : 2 : 4.

Nach Lavoisiers Zahlen der Sauerstoff des Stickoxyds zu dem der Salpetersäure wie (L. 99) 2 : 4.

Nach Daltons Versuch giebt es einen Körper (§ 5), dessen Sauerstoffgehalt sich mit 3 zwischen den des Stickoxyds und der Salpetersäure stellt; man hat also die Reihe

1 : 2 : 3 : 4,

welche das Sauerstoffverhältnis der damals bekannten Oxyde des Stickstoffs, auf dieselbe Menge Stickstoff bezogen, darstellt.

Es ist klar, dass Dalton im Jahre 1803 diese Reihe nach den Zahlen von Lavoisier, Davy und seinen, ohne zu irgend einer Theorie seine Zuflucht zu nehmen, ableiten konnte. Die in § 5 erwähnte Reihe ergab sich sogar auf den ersten Blick ohne viele Rechnung. Es bedurfte nur einer Veranlassung, seine Aufmerksamkeit auf die multiplen Verhältnisse zu lenken. Und diese Veranlassung erblicke ich in der erwähnten Beobachtung und Folgerung: „Consequently that oxygen joins

[1]) Vergl. Jahresbericht 1881, 183—185.

to nitrous gas sometimes 1·7:1 and at other times 3·4:1" (§ 5). Zu Gunsten dieser Auffassung lässt sich anführen, dass Dalton unmittelbar nach dieser Beobachtung die atomistische Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs so angiebt, wie sie im N. S. 318 beschrieben ist (R. 28, K. 27).

§ 9. Andere hatten schon vor Dalton multiple Verhältnisse, ähnlich den angeführten, beobachtet, ohne die Bedeutung derselben zu erkennen. Zu den einfachen, von Priestley und Davy entdeckten Beziehungen zwischen Stickoxydul und Stickoxyd meint Dalton: „es sei höchst merkwürdig, dass diese einfachen Zahlenverhältnisse so lange der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen wären"!

Wie kam es nun, dass diese Multiplenverhältnisse den Anstoss zu Daltons wichtigen Folgerungen gaben?

Die Hypothese von unteilbaren Teilchen, Atomen, und ihre Anwendung in der Chemie war lange vor Dalton bekannt. Es mag genügen, ohne bis auf Boyle zurückzugehen, anzuführen, dass Lavoisier in seinem Traité de Chimie von 1792 Atome zur Erklärung der Erscheinungen in umfassender Weise in Anspruch nimmt (L. 10, 22, 23, 29, 30, 37, 38 u. s. w.). Mit diesem Werke, wie mit anderen Arbeiten dieses Gelehrten, war Dalton, wie wir wissen, vertraut, und verschiedene seiner Anschauungen, wie z. B. die über die Konstitution der Gase (N. S. 145—150), stimmen wesentlich mit denen Lavoisiers überein. Was aber Dalton vor allen anderen seiner Zeitgenossen auszeichnet, ist, dass er die ihm überlieferten atomistischen Kenntnisse fortwährend in seinen Untersuchungen anwendet und alle möglichen Konsequenzen zieht. Besonders sind es seine Betrachtungen über die Konstitution der Atmosphäre und gemischter Gase, in denen das Verhalten gleichartiger und ungleichartiger Atome die Grundlage der ganzen Arbeit bildet (Mem. (1) **5**, 538—550, 601—602. 1802; N. S. 189—190). Hierher gehören auch seine Untersuchungen über die Frage, ob die Atmosphäre eine chemische Verbindung oder eine mechanische Mischung ist (K. 14 bis 17; vergl. auch Z. **20**, 363 und **24**, 327—332, §§ 2—8).

Newton hatte bewiesen, dass, wenn die Luft aus Atomen besteht, welche sich im umgekehrten Verhältnis ihrer Entfernung abstossen, das Boylesche Gesetz aus diesem Verhalten folgt. Damals nahm man an, die Luft bestehe aus gleichartigen Molekeln; als nun die Entdeckung gemacht wurde, dass die Atmosphäre eine Mischung mehrerer Gasarten ist, folgerte man, dass die Atome ihrer Bestandteile, Sauerstoff und Stickstoff, bei gleicher Temperatur und gleicher Entfernung unter sich

und gegeneinander gleiche Abstossung äussern. Die Abstossung aber dachte man sich als die Wirkung einer jedes Atom umgebenden Wärmeatmosphäre. Denkt man sich nun in einem gegebenen Volum an Stelle eines Atoms Sauerstoff ein gleich grosses Atom Stickstoff gesetzt, so werden die statischen Verhältnisse durch diese Substitution nicht geändert. Betrachtungen dieser Art scheinen zu dem Schluss geführt zu haben, dass verschiedene Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck eine gleiche Anzahl von Teilchen in der Volumeinheit enthalten. Dieser Ansicht huldigte Dalton im Jahre 1801, wie sich nach seiner direkten Angabe (N. S. 188) und mehreren indirekten Anzeichen ergiebt so z. B. aus einer Zeichnung eines Querschnitts der Atmosphäre, welche die Konstitution derselben anschaulich machen soll. Die Wassermolekeln sind durch Sterne, die Sauerstoffmolekeln durch Rhomben, die Stickstoffmolekeln durch Punkte und die Kohlensäuremolekeln durch Dreiecke dargestellt. Die Zeichnung repräsentiert dann die relative Anzahl der in einem Querschnitt eines gegebenen Luftvolums enthaltenen Molekeln der verschiedenen Bestandteile, unter der Voraussetzung, dass für jeden einzelnen Bestandteil die Hypothese $M/S = C$ gilt (Mem. (1) **5**, 602). Für diejenigen, welche die Rechnung wiederholen wollen, bemerke ich, dass der Druck des atmosphärischen Stickstoffs $= 21{\cdot}2$ und der des Sauerstoffs $= 7{\cdot}8$ Zoll gesetzt ist (Mem. (1) **5**, 546, 547).

Die Anzahl der Sauerstoffmolekeln verhält sich dann zu der Anzahl der Stickstoffmolekeln wie

$$(7{\cdot}8)^{2/3} : (21{\cdot}2)^{2/3} = 21 : 41$$ [1]

(vergl. Z. **24**, 331, § 7).

Die Hypothese $M/S = C$ verlangt, dass sich die Molekulargewichte wie die spezifischen Gewichte der betreffenden Gase verhalten. Man erwartete demgemäss, dass nach den oben entwickelten Vorstellungen in einer aus Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Luft sich die schwereren Sauerstoffmolekeln nach unten senken und die leichteren Stickstoffmolekeln eine obere Schicht in der Atmosphäre bilden sollten. Da solches aber nicht der Fall ist, die gewöhnliche Luft sich als eine homogene Mischung darstellt, so musste die Theorie eine falsche Voraussetzung enthalten. Das Volumen einer Sauerstoffmolekel konnte verschieden von dem einer Stickstoffmolekel sein, oder die Vorstellungen über den Gleichgewichtszustand gemischter Gase konnten der Wirklich-

[1]) Die Molekeln der gasförmigen Elemente bestehen nach Dalton aus einzelnen Atomen. Für „Molekel" sagt er in der Regel „Atom", z. B. 1 Atom Wasser. Ich drücke seine Begriffe durch die jetzt üblichen Bezeichnungen aus.



keit nicht entsprechen. Dalton sagt (N. S. 187—188): „Ich bemerkte bald, dass man, wenn möglich, wissen müsse, ob die Molekeln verschiedener Gase, unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur, gleiche Grösse besitzen.“ Zur Berechnung der Grösse (Volum) bedurfte man der Atom-, resp. Molekulargewichte, und diese zu bestimmen, war also die wichtige Aufgabe.

§ 10. So vorbereitet (Z. **20**, 367), mit der Anwendung atomistischer Vorstellungen vertraut, entdeckte er die im § 8 erwähnte, die multiplen Verhältnisse der Oxyde des Stickstoffs darstellende Reihe. Einem Atomisten wie Dalton musste sich die Erklärung dieser Reihe von selbst ergeben. Und demgemäss beginnt er seine chemische Synthesis mit folgenden Induktionssätzen:

„Wenn zwei Körper A und B geneigt sind, sich zu verbinden, so können, mit der einfachsten Verbindung anfangend, die Atome sich in folgender Ordnung vereinigen:

1 Atom von A mit 1 Atom von B	= 1 Atom von C,	*binary*
1 Atom von A mit 2 Atomen von B	= 1 Atom von D,	*ternary*
2 Atome von A mit 1 Atom von B	= 1 Atom von E,	*ternary*
1 Atom von A mit 3 Atomen von B	= 1 Atom von F,	*quaternary*
3 Atome von A mit 1 Atom von B	= 1 Atom von G,	*quaternary*.

u. s. w.

binary, ternary, quaternary u. s. w. zeigen die Anzahl der Atome in der Verbindung an (N. S. 213).

Auf die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff angewandt:

1 Atom Stickstoff verbindet sich mit	1 Atom	Sauerstoff	zu Stickoxyd,
„ „ „ „ „	2 Atomen	„	„ Salpetersäure,
„ „ „ „ „	3 „	„	„ Übersalpetersäure,
2 Atome Stickstoff verbinden „ „	1 Atom	„	„ Stickoxydul,
„ „ „ „ „	3 Atomen	„	„ salpetriger Säure.

welches, wie man sieht, **nur eine Beschreibung in anderer Form** der in § 8 aufgeführten Oxydationsreihe des Stickstoffs ist.

Hiermit ist die in § 9 angeregte Frage beantwortet. Nun war zu ermitteln, welches von den Oxyden des Stickstoffs binär, welches ternär, kurz, aus wie vielen Atomen jedes der Oxyde zusammengesetzt ist. Wie Dalton (N.S. 317, 318) beschreibt, kam hier die Hypothese $M/S = C$ zur Anwendung. Nach derselben muss sich das Gewicht eines Atoms Stickstoff zu dem eines Atoms Sauerstoff wie die betreffenden spezifischen Gewichte verhalten:

$0{\cdot}966 : 1{\cdot}127$[1]) $= 6:7$. Also Atomgewicht des $N = 6$; $O = 7$.

[1]) Spezifisches Gewicht des Sauerstoffs $= 1{\cdot}127$ nach Davy.



Von den gasförmigen Oxyden waren mit einiger Sicherheit nur die spezifischen Gewichte des Stickoxyduls und des Stickoxyds bekannt. Davy hatte zwar für den Dampf der Salpetersäure die Zahl 2·44 theoretisch abgeleitet, welche aber Dalton für viel zu hoch hielt. Nach der Hypothese $M/S = C$ soll nun, wenn zwei Elemente mehrere gasförmige Verbindungen bilden, die Molekel der Verbindung mit dem geringsten spezifischen Gewichte die einfachste Zusammensetzung haben. Da diese Verbindung das Stickoxyd ist, so wird es nur zwei Atome in jeder Molekel enthalten. Das schwerere Stickoxydul enthält mehr Stickstoff als wie das Stickoxyd, also wird es mehr Stickstoffatome auf dieselbe Anzahl von Sauerstoffatomen, und aus ähnlichem Grunde die schwerere Salpetersäure mehr Sauerstoffatome als wie das Oxyd enthalten.

Dividiert man nun die in § 8 angegebenen, von Davy ermittelten Werte für die Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs durch die aus den spezifischen Gewichten abgeleiteten Atomgewichte, den Stickstoffgehalt durch 6, den Sauerstoffgehalt durch 7, dann erhält man:

	Stickstoffoxydul	Stickstoffoxyd	Salpetersäure
Stickstoff	10·3	7·4	4·9
Sauerstoff	5·4	7·9	10·0

Wofür Dalton nach der Atomtheorie setzt:

	Stickstoffoxydul	Stickoxyd	Salpetersäure
Atome Stickstoff	2	1	1
Atome Sauerstoff	1	1	2

Schreibt man die atomistische Zusammensetzung so, dass in jeder Verbindung zwei Atome Stickstoff enthalten sind, dann ergiebt sich die Reihe:

Stickoxydul	Stickoxyd	Salpetrige Säure	Salpetersäure
N_2O	N_2O_2	N_2O_3	N_2O_4

wie in § 8 nach rein empirischen Daten.

Nach diesen Formeln berechnen sich die folgenden Prozente, welche mit den Versuchszahlen zusammengestellt sind:

	Stickoxydul		Stickoxyd		Salpetersäure	
	Versuch	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch	Theorie
Stickstoff	62·2	63·1	44·4	46·1	29·5	30
Sauerstoff	37·8	36·9	55·6	53·9	70·5	70

Das Molekulargewicht des Stickoxyds berechnet sich zu 13 und das des Stickoxyduls zu 19.

Das spezifische Gewicht des Stickoxyds nach Davy 1·102
„ „ „ „ Stickoxyduls 1·610

$1·102 : 1·610 = \text{Mol.-Gew. } NO : \text{Mol.-Gew. } N_2O = 13 : 19,$

wie es nach der Hypothese $M/S = C$ sein sollte.

Eine weitere Bestätigung der obigen Formeln fand Dalton in zwei Versuchen von Priestley. Dieser hatte beobachtet, dass, wenn ein elektrischer Funkenstrom durch Stickoxyd über Wasser geleitet wird, bis keine weitere Volumänderung stattfindet, das Gas in Stickstoff und Salpetersäure zerfällt. 100 Volume gaben ungefähr 25 Volume Stickstoff. Nach Davy enthalten aber 100 Volume 48 Volume Stickstoff. Beide Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass die Hälfte des Stickoxyds durch den Funkenstrom zersetzt wird, der in Freiheit gesetzte Sauerstoff verbindet sich mit der anderen Hälfte des Oxyds zu Salpetersäure, während der Stickstoff der zersetzten Hälfte frei bleibt. Mithin enthält die Salpetersäure, bezogen auf den gleichen Stickstoffgehalt, doppelt soviel Sauerstoff, als wie das Stickoxyd (N. S. 321).

Der andere Versuch von Priestley betraf das Verhalten des Stickoxyds mit Schwefelkalium, Kaliumsulfit oder Zinnchlorür. Diese Reduktionsmittel zersetzen die Hälfte des mit ihnen behandelten Stickoxyds, indem sie sich mit dem Sauerstoff verbinden, während der Stickstoff dieser zersetzten Menge sich mit der anderen Hälfte des Stickoxyds zu Stickoxydul vereinigt. Davy, dessen Versuche genauer wie die von Priestley waren, erhielt von 16 ccm Stickoxyd 7·8 ccm Stickoxydul. Nach den damals geltenden spezifischen Gewichten sollten 16 ccm Stickoxyd 7·76 ccm Stickoxydul hervorbringen. Dalton bemerkt: „Es ist höchst merkwürdig, dass diese numerischen Verhältnisse sich so lange der Beobachtung entzogen haben“ (N. S. 339).

§ 11. Die Oxydationsreihe des Stickstoffs ist nun das Vorbild gewesen, von dem Dalton die Regeln zur Bestimmung der Anzahl der Atome in Verbindungen zum Teil abstrahiert hat (vergl. Z. **20**, 361. 362; N. S. 214). Die erste Regel sagt, dass, wenn zwei Elemente nur eine Verbindung bilden, die Verbindung die einfachste Zusammensetzung hat, d. h. wie das Stickoxyd nur aus zwei Atomen besteht.

Sind zwei oder drei Verbindungen von zwei Elementen A und B bekannt, dann ist nach der zweiten oder dritten Regel eine binär und die zweite, oder die zweite und dritte, ternär zusammengesetzt. Beispiele: NO binär, N_2O ternär, NO_2 ternär.

Nach der vierten Regel sind von vier Verbindungen zweier Elemente eine binär, zwei ternär und eine quaternär zusammengesetzt. Beispiele: NO binär, N_2O ternär, NO_2 ternär, NO_3 quaternär (Übersalpetersäure) (N. S. 214). Diese Regeln sollten auch für Verbindungen von Verbindungen gelten.

§ 12. Die vorstehenden Betrachtungen über die Oxydationsreihe des Stickstoffs haben zu dem weiteren Resultat geführt, dass die Hypothese $M/S = C$ in manchen Fällen gültig ist, aber in anderen versagt. Dalton, der schon früher wissen wollte (Ende § 9), ob verschiedenartige Molekeln gleich gross sind, berechnete sogleich, nach Ermittelung der Atom-, resp. Molekulargewichte von Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd die Molekularvolumina oder, was auf dasselbe hinausläuft, die relativen Durchmesser der Molekeln, indem er die Molekulargewichte durch die spezifischen Gewichte dividierte und aus dem Quotienten die dritte Wurzel zog (N. S. 226). Hier mögen einfach die Molekularvolumina stehen:

Stickstoff $\frac{6}{0{\cdot}966} = 6{\cdot}21$; Sauerstoff $\frac{7}{1{\cdot}127} = 6{\cdot}21$

Stickoxydul $\frac{19}{1{\cdot}610} = 11{\cdot}8$; Stickoxyd $\frac{13}{1{\cdot}102} = 11{\cdot}7$.

Die beiden ersten und die beiden letzten Körper haben gleiches Molekularvolumen, aber der Rauminhalt des einen Paares ist verschieden von dem des anderen. Dieses Resultat bedurfte jedoch der Bestätigung auf anderem Wege, weil ja überhaupt die ersten Atom- und Molekulargewichtsbestimmungen selbst noch hypothetisch waren.

§ 13. Nach Beobachtung verbindet sich 1 Volum Sauerstoff mit 1·7 Volum Stickoxyd zu Salpetersäure (§ 3 und 5), und nach der Atomtheorie soll sich eine Molekel Sauerstoff mit einer Molekel Stickoxyd zu derselben Säure vereinigen. Mithin enthält 1 Volum Sauerstoff ebensoviele Molekeln wie 1·7 Volum Stickoxyd. Die Gewichte von 1 Volum Sauerstoff und 1·7 Volum Stickoxyd müssen sich also wie die betreffenden Molekulargewichte verhalten:

Spez. Gewicht des Sauerstoffs = 1·127 Spez. Gewicht des Stickoxyds = 1·102,
Mol.-Gewicht des Sauerstoffs = 7 Mol.-Gewicht des Stickoxyds = 13.

Es sollte also sein:

$$1{\cdot}127 \times 1 : 1{\cdot}102 \times 1{\cdot}7 = 7 : 13.$$

Es verhält sich aber in der That $1{\cdot}127 \times 1 : 1{\cdot}102 \times 1{\cdot}7$ wie $7 : 11{\cdot}6$. Entweder sind die spez. Gewichte der Gase oder die Verhältniszahl 1·7 mit einem Fehler behaftet.

Die spezifischen Gewichte der Gase, Stickstoffoxyd und Sauerstoff, waren von Davy (N. S. 225. 333), der damals noch am Anfang seiner Laufbahn stand, bestimmt, das Verhältnis 1 : 1·7 hatte der berühmte Lavoisier ermittelt. Kein Wunder, dass Dalton der Angabe des letzteren eine grössere Wahrscheinlichkeit beilegte, als wie den Angaben

seines viel weniger berühmten Landsmanns, und demgemäss das Verhältnis 1:1·7 als richtig betrachtete[1]). Dann aber müssen die spezifischen Gewichte von Sauerstoff und Stickstoffoxyd und, da von diesen die respektiven Molekulargewichte abgeleitet sind, auch diese mit Fehlern behaftet sein. Nimmt man für das Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl 7, dann ist 6 für den Stickstoff zu hoch. Die Zusammensetzung des Ammoniaks bestätigte diesen Schluss.

Berthollet hatte gefunden (L. 190, N. S. 427), und seine Analysen waren von anderen bestätigt, dass ein Gewichtsteil Wasserstoff sich mit ungefähr 4·18 Gewichtsteilen Stickstoff (wofür Dalton rund 4 setzt) zu Ammoniak verbindet. Da weiter im Wasser 85 Gewichtsteile Sauerstoff und 15 Gewichtsteile Wasserstoff angenommen wurden, so mussten 1·235 Gewichtsteile Wasserstoff mit 7 Gewichtsteilen Sauerstoff im Wasser und mit 5 Gewichtsteilen Stickstoff im Ammoniak verbunden sein, und weil beide Körper binäre Verbindungen sein sollen, so sind 1·235 für Wasserstoff, 5 für Stickstoff und 7 für Sauerstoff die betreffenden Atomgewichte.

Das Molekulargewicht des Stickoxyds wird dann 12 und: $1{\cdot}127 \times 1 : 1{\cdot}102 \times 1{\cdot}7 = 7 : 11{\cdot}6$ statt 7 : 12. Diese nahe Übereinstimmung veranlasste Dalton, das Atomgewicht des Stickstoffs von 6 auf 5 zu reduzieren. Das so im August 1803 bestimmte Verhältnis der Atomgewichte von Stickstoff zu Sauerstoff, 5 : 7, hat er in der Folge beibehalten, obgleich dadurch die Unterschiede zwischen den theoretischen und den durch Beobachtung erhaltenen Zahlen grösser wurden, als sie sich nach der grösseren Zahl 6 ergeben, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Stickstoffoxydul			Stickoxyd			Salpetersäure		
	$N=6$	$N=5$	*Davy*	$N=6$	$N=5$	*Davy*	$N=6$	$N=5$	*Davy*
Stickstoff	63·1	58·8	62·2	46·1	41·7	44·4	30	26·3	29·5
Sauerstoff	36·9	41·2	37·8	53·9	58·3	55·6	70	73·7	70·5

§ 14. Man kannte zwei Oxyde des Kohlenstoffs. Nach der zweiten Regel ist eines binär, das andere ternär zusammengesetzt. Die Frage ist: welches der beiden Oxyde ist binär? Nach der Hypothese $M/S = C$ das Kohlenoxyd, weil es das geringste spezifische Gewicht hat (Z. **24**, 335. § 10).

Nach der Analyse von Clement und Desormes enthalten 100 Teile dieses Körpers 44 Gewichtsteile Kohlenstoff und 56 Gewichtsteile Sauerstoff, oder auf 7 Gewichtsteile Sauerstoff 5·5 Gewichtsteile Kohlenstoff. Folglich ist letztere Zahl das Atomgewicht des Kohlenstoffs.

[1]) Daltons Notizbuch, Seite 247. R. 28, K. 26.

Lavoisier fand in der Kohlensäure 28 Gewichtsteile Kohlenstoff und 72 Gewichtsteile Sauerstoff. Nun verhalten sich:

$$\frac{28}{5\cdot5}:\frac{72}{7} = 5:10\cdot2 = 1:2$$

Oder wenn das Kohlenoxyd aus einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Sauerstoff besteht, so enthält die Kohlensäure ein Atom Kohlenstoff und zwei Atome Sauerstoff. Das Molekulargewicht des ersteren wäre 12·5, das des letzteren 19·5.

Die Hypothese $M/S = C$ verlangt:

0·95[1]	:	1·5	= 12·5 : 19·5
Spez. Gewicht des *CO*	:	Spez. Gew. der CO_2	

welches mit genügender Annäherung der Fall ist.

Die Zusammensetzung der Kohlensäure ergiebt sich analog der der Salpetersäure.

§ 15. Von den Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff war nur eine im gasförmigen Zustande bekannt, so dass man mittels der Hypothese $M/S = C$ nicht entscheiden konnte, welchem der Oxyde die binäre Zusammensetzung zukommt. Dalton liess sich durch die Analogie leiten. In der Salpetersäure, sowie in der Kohlensäure hatte er zwei Atome Sauerstoff erkannt, also nahm er auch für jede Molekel Schwefelsäure zwei Atome dieses Elementes an (R. 28). Über die prozentische Zusammensetzung der Schwefelsäure waren folgende Angaben bekannt:

	Berthollet		*Tromsdorf*	*Chenevix*	*Thenard*	*Klaproth* und *Richter*
Schwefel	72	69	70	61·5	55·6	42
Sauerstoff	28	31	30	38·5	44·4	58

Dalton wählte die mittlere, die von Chenevix, und rundete die Zahlen ab, den Schwefel zu 60, den Sauerstoff zu 40. Hieraus, das Atom Sauerstoff = 7 gesetzt, berechnet sich für Schwefel das Atomgewicht 21. Ist die Formel der Schwefelsäure SO_2, dann sollte nach dem Multiplengesetz die der schwefligen Säure *SO* sein. Diese Resultate schrieb Dalton am 6. Septbr. 1803 nieder (R. 29). Aber schon 13 Tage später, am 19. Septbr. (R. 41), änderte er das Atomgewicht des Schwefels zu 17·5. Wahrscheinlich wurde er hierzu durch Betrachtungen über den Schwefelwasserstoff veranlasst.

Austin hatte schon 1788 die Beobachtung gemacht (T. **1**, 90), dass Schwefelwasserstoffgas durch einen elektrischen Funkenstrom, ohne erhebliche Veränderung seines Volumens, in seine Bestandteile zersetzt

[1] N. S. 372.

wird. Der Schwefelwasserstoff enthält also, wie der Wasserdampf, ein dem seinen gleiches Volumen Wasserstoff. Dalton nahm an: der Schwefelwasserstoff enthalte, wie das Wasser, ein Atom von jedem seiner Bestandteile, oder Wasserstoff und Schwefelwasserstoff enthalten im gleichen Volumen gleich viele Molekeln (N. S. 452) (§ 9, Anm.).

Die spezifischen Gewichte beider Gase müssen sich also wie ihre Molekulargewichte verhalten. Für das spezifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs lagen zwei Zahlen vor, eine, 1·106 von Kirwan, die andere, 1·231 von Thenard (T. **1**, 90). Das Mittel von beiden ist 1·16. Für Wasserstoff galt die Zahl 0·077 (R. 41). Man hat also: $0{\cdot}077 : 1{\cdot}16 = 1{\cdot}23 : x$; und $x = 18{\cdot}52$ = Molekulargewicht des Schwefelwasserstoffs. (Atomgewicht des Wasserstoffs = Molekulargewicht, siehe § 13.)

Das Atomgewicht des Schwefels wäre nach dieser Rechnung 17·29. Nach der Analyse der Schwefelsäure von Chenevix war es = 21 berechnet. Aber nach Thenards Analyse folgt 17·5, in naher Übereinstimmung mit der von dem Schwefelwasserstoff abgeleiteten Zahl, welche Dalton annimmt.

§ 16. In der Phosphorsäure nahm Dalton, nach Analogie der Salpetersäure und Kohlensäure, zwei Atome Sauerstoff an. Unter dieser Voraussetzung berechnen sich, wenn, wie Lavoisier fand (L. 77), 45 Gewichtsteile Phosphor und 69·4 Gewichtsteile Sauerstoff in der Säure enthalten sind, für den Phosphor das Atomgewicht 9·08.

Dem Phosphorwasserstoffgas legte er eine dem Schwefelwasserstoffgas analoge Zusammensetzung bei, demnach wäre sein Molekulargewicht 10·31.

§ 17. Die gefundenen Atom- und Molekulargewichte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Wasserstoff	1·235
Sauerstoff	7·000
Stickstoff	5·000
Kohlenstoff	5·500
Schwefel	17·400
Phosphor	9·080

Da nun das Atomgewicht des Wasserstoffs das kleinste von allen war, so nahm es Dalton als Einheit und reduzierte die anderen entsprechend:

Wasserstoff	1
Sauerstoff	5·66
Stickstoff	4·04
Kohlenstoff	4·45
Schwefel	14·09
Phosphor	7·35

Und für die Molekulargewichte der Verbindungen:

1 Atom H + 1 Atom O	= Wasser	= 6·66
1 „ H + 1 „ N	= Ammoniak	= 5·04
1 „ H + 1 „ S	= Schwefelwasserstoff	= 15·09
1 „ H + 1 „ P	= Phosphorwasserstoff	= 8·35
1 „ O + 2 Atome N	= Stickoxydul	= 13·74
1 „ O + 1 Atom N	= Stickoxyd	= 9·70
NO_2,	Salpetersäure	= 15·36
CO,	Kohlenoxyd	= 10·11
CO_2,	Kohlensäure	= 15·77
SO,	Schweflige Säure	= 19·75
SO_2,	Schwefelsäure	= 25·41
PO_2,	Phosphorsäure	= 18·67

Diese von mir berechneten Zahlen stimmen fast genau mit den von Dalton am 19. Septbr. 1803 niedergeschriebenen überein (R. 41). Die Notiz über das Multiplenverhältnis, nach dem sich Sauerstoff und Stickoxyd vereinigen, war am 4. August aufgezeichnet, er hat also etwas mehr als sechs Wochen gebraucht, um die soweit beschriebenen Resultate zu erhalten.

§ 18. Die quantitativen Ergebnisse waren damals, wie wir wissen, im allgemeinen recht fehlerhaft. Man stand also vor der Aufgabe, nicht nur alle Körper von unbekannter Zusammensetzung, sondern auch die, deren Zusammensetzung man zu kennen glaubte, wiederholten, möglichst genauen Analysen zu unterwerfen. Denn die Frage war: ob die oft bedeutenden Unterschiede zwischen den nach der Theorie berechneten und den aus den Versuchen abgeleiteten Zahlen auf falschen Annahmen und Hypothesen oder Beobachtungsfehlern beruhten.

Dalton, der sich bis dahin nur wenig mit Chemie beschäftigt hatte, widmete sich mit unermüdlichem Fleiss während der nächsten sieben Jahre, 1803—1810, dieser Arbeit. Die Beschreibung seiner Untersuchungen gehört in eine ausführliche Geschichte der Atomtheorie und kann daher hier nicht gegeben werden. Aber eine Vergleichung seiner in den ersten sieben Wochen mit den im Laufe der nächsten sieben Jahre erhaltenen Resultate wird, wie ich glaube, den Leser interessieren.

1. Die atomistische Zusammensetzung des Wassers, Ammoniaks, der Wasserstoffverbindungen des Schwefels und des Phosphors, der Oxyde des Kohlenstoffs, des Stickstoffs und Phosphors blieben unverändert. Die Zusammensetzung dieser Substanzen, durch die jetzt geltenden Symbole ausgedrückt, wurde also 1810 wie 1803, wie in obiger Tabelle beschrieben, angenommen.

2. Dagegen änderte Dalton die Formel der schwefligen Säure in SO_2 und die der Schwefelsäure in SO_3 um, und zwar auf Grund der Beobachtung, dass, wenn Schwefel und Sauerstoff zu schwefliger Säure verbrennen, das Volumen des Sauerstoffs nicht geändert wird.

Kohlenstoff und Sauerstoff verhalten sich ebenso, und da die Kohlensäure aus einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Sauerstoff besteht, so folgt für die schweflige Säure eine analoge Zusammensetzung (N. S. 392). Und da diese nahe gleiche Gewichtsteile Schwefel und Sauerstoff enthält, so wird das Atomgewicht des Schwefels 11·32 sein, wenn das des Sauerstoffs 5·66 ist. Dalton glaubt jedoch, 10·5 sei der Wahrheit näher. Aus einer Vergleichung der Sulfate folgert er für die Schwefelsäure das Molekulargewicht 27·5[1]) und findet damit die Formel SO_3 bestätigt (N. S. 398).

3. Die im Jahre 1805 publizierte Arbeit von Gay-Lussac und Humboldt ergab für die prozentische Zusammensetzung des Wassers 87·4 Gewichtsteile Sauerstoff und 12·6 Gewichtsteile Wasserstoff. Demgemäss verbindet sich 1 Teil Wasserstoff mit 7 Gewichtsteilen Sauerstoff, welche Zahl Dalton adoptiert (N. S. 275).

4. Nach genaueren Analysen des Ammoniaks wurde das Atomgewicht des Stickstoffs von 4 zu 4·7 erhöht (N. S. 433—436). Die Analysen der Oxyde des Stickstoffs ergaben den Wert 5·6 (N. S. 318). Dalton wählte die mittlere Zahl, 5, als Atomgewicht des Stickstoffs (N. S. 233).

5. Nach Erhöhung des Atomgewichts des Sauerstoffs von 5·66 zu 7 wurde das des Kohlenstoffs entsprechend zu 5·4 geändert.

6. Die Zusammensetzung der beiden Kohlenwasserstoffe hat Dalton zuerst aufgeklärt. Das Grubengas enthält nach ihm doppelt soviel Wasserstoff wie das Äthylen (N. S. 441, 448).

7. Für den Phosphorwasserstoff nahm er an, dass dieser Körper im gleichen Volum ebenso viele Molekeln wie der Wasserstoff enthalte. Da das spezifische Gewicht des Phosphorwasserstoffs $= 10$, wenn $H = 1$, so folgt, dass das Atomgewicht des Phosphors $= 9$ zu setzen ist.

Die verbesserten Atom- und Molekulargewichte der bis 1810 untersuchten wichtigeren Grundstoffe und deren Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Wasserstoff	=	1
Sauerstoff	=	7
Stickstoff	=	5
Kohlenstoff	=	5·4
Schwefel	=	13

[1]) $O = 5·66$.

Phosphor	= 9	
Ammoniak, NH	= 6	
Wasser, OH	= 8	
Schwefelwasserstoff, SH	= 14	
Phosphorwasserstoff, PH	= 10	
Grubengas, CH_2	= 7·4	
Äthylen, CH	= 6·4	
Kohlenoxyd, CO	= 12·4	
Kohlensäure, CO_2	= 19·4	
Stickoxyd, NO	= 12	
Stickoxydul, N_2O	= 17	
Schwefelsäure, SO_3	= 34	
Phosphorsäure, PO_2	= 23	(N. S. 560).

Verglichen mit der Tabelle von 1803 in § 17 erkennt man, dass die aus den Versuchen abgeleiteten Zahlen den jetzt geltenden näher gerückt sind, aber durchaus nicht in dem Grade, wie man nach siebenjähriger Arbeit erwarten sollte.

§ 19. Die theoretischen Voraussetzungen, mit Ausnahme der Hypothese $M/S = C$, sind dagegen bis Ende 1810 dieselben geblieben.

In Betreff der Hypothese $M/S = C$ hat Dalton seine Ansichten mehrfach geändert. Bis 1803 begegnen wir keinem Zweifel an der Gültigkeit derselben. Aber in diesem Jahre entdeckte er Fälle, welche sich derselben nicht unterordnen, neben anderen, welche sich derselben fügen. Doch erst im Jahre 1805 scheint er die Überzeugung gewonnen zu haben, dass die Hypothese $M/S = C$ kein Naturgesetz ist, denn er schreibt: „Durch Betrachtungen, wie die über die volumetrische Zusammensetzung des Stickoxyds, habe ich mich überzeugt, dass die Teilchen verschiedener Gase nicht von gleicher Grösse sind. Man kann, bis Gegengründe auftauchen, als Maxime annehmen, dass die Moleküle jedes reinen Gases alle gleich gross, die Moleküle verschiedener Gase aber, unter gleichen physikalischen Bedingungen, nicht gleich gross sind“ (Z. **24**, 331, § 7).

So schrieb Dalton im ersten Teile seines Werkes, der im Frühjahr 1808 herauskam. Im zweiten Teile, dessen Vorrede im November 1810 geschrieben ist, wird die atomistische Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs und des Kohlenstoffs mittels der Hypothese $M/S = C$ bestimmt. Und auf S. 560 werden fünf Gase aufgeführt, die absolut gleiches Molekularvolumen besitzen. Dalton muss also nach dem Jahre 1808 Gründe entdeckt haben, welche die Aufhebung seiner Maxime veranlassten (Z. **24**, 340—341, § 14).

Vorstehendes enthält die Entstehung von Daltons Atomtheorie nach meinen Untersuchungen.

Zweiter Abschnitt.

Die Genesis von Daltons Atomtheorie nach Roscoe und Harden.

§ 20. Eine von der meinigen ganz verschiedene Ansicht von dieser Theorie haben Roscoe und Harden entwickelt, und der Vollständigkeit wegen lasse ich hier eine genaue Beschreibung dieser abweichenden Ansicht folgen.

Roscoe und Harden schreiben (Z. **22**, 241):

„Wir haben andererseits deutlich festgestellt, dass wir als Hauptzug[1]) von Daltons Atomtheorie die Idee betrachten, dass chemische Verbindung zwischen Teilchen von verschiedenem Gewicht stattfindet, und es ist die Genesis dieser Idee und nicht allein die Herkunft der empirischen Regeln für chemische Zusammensetzung, welche aufzufinden wir uns bemüht haben.“

§ 21. Weiter wird auf die Stelle ihres Werkchens hingewiesen, wo „die deutliche Feststellung“ des Wesens der Daltonschen Atomtheorie beschrieben ist. Dort heisst es (R. 50, K. 46):

„The balance of evidence is, therefore, strongly in favour of the statement made in London by Dalton himself in 1810, that he was led to the atomic theory of Chemistry in the first instance by purely physical considerations, in opposition to the view, hitherto held by Chemists, that the discovery by Dalton of the fact of combinations in multiple proportions led him to devise the atomic theory as an explanation.“

In freier Übersetzung:

„Alles erwogen, sieht man, dass die Umstände sehr zu Gunsten der von Dalton im Jahre 1810 in London gemachten Angabe: er sei zu der chemischen Atomtheorie zuerst durch blosse physikalische Betrachtungen geleitet, stimmen, und damit der unter den Chemikern üblichen Ansicht, Dalton habe zur Erklärung der von ihm entdeckten multiplen Proportionen die Atomtheorie erdacht, widersprechen.“

§ 22. Gestützt auf die erwähnte Angabe meinen Roscoe und Harden: „es scheine zweifellos, dass der Gedanke an eine atomistische Struktur der Materie als rein physikalische Vorstellung in Daltons Geist entstanden sei, veranlasst durch seine Studien über die physikalischen Eigenschaften der Atmosphäre und anderer Gase.“

---

[1]) Im Englischen heisst es „essential feature“. Man kann diese Worte auch mit „Wesen“ übersetzen. *H. D.*

§ 23. Und als er im Verlaufe seiner Untersuchungen sich veranlasst sah, die relativen Durchmesser der Partikeln, aus welchen, nach seiner festen Überzeugung, alle Gase zusammengesetzt sind, zu bestimmen, benutzte er zu diesem Zweck die Resultate der chemischen Analysen.

§ 24. Die Annahme, dass Verbindung stets auf dem möglichst einfachsten Wege entsteht, flösste ihm den Gedanken ein, dass chemische Verbindung zwischen Teilchen von verschiedenem Gewicht stattfindet, und dieser Gedanke war es, der seine Theorie von den Spekulationen der Griechen unterschied.

§ 25. Die allgemeine Anwendung dieses Gedankens führte Dalton mit Notwendigkeit zum Gesetz der multiplen Proportionen, und die Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung bestätigte in glänzender Weise seine Deduktionen.

§ 26. Nachdem das Prinzip der atomistischen Verbindung einmal entdeckt war, entdeckte man auch dessen allgemeine Anwendbarkeit.

Ich habe mir Mühe gegeben, in dem Vorstehenden, die in englischer Sprache mitgeteilte Ansicht von Roscoe und Harden über die Genesis von Daltons Atomtheorie, getreu, im Sinne des Originals, in der deutschen Sprache wiederzugeben und nichts Wesentliches auszulassen.

Einige Anmerkungen zu der Ansicht von Roscoe und Harden.

Des Pudels Kern steckt in § 20 und § 24. Hier erwidere ich: Die Griechen nahmen nur eine Materie, aber Atome von verschiedener Grösse an. Also mussten chemische Verbindungen nach ihren Vorstellungen zwischen Atomen von verschiedenem Gewicht stattfinden. Der gleichen Ansicht war Robert Boyle und Chemiker des vergangenen Jahrhunderts von Stahl bis Higgins. Dalton hat also das Wesen seiner Atomtheorie[1]) von den Griechen geborgt, und der Gedanke „dass chemische Verbindung zwischen Teilchen von verschiedenem Gewicht stattfindet“, unterscheidet seine Spekulationen nicht von denen der Griechen.

In § 21 wird behauptet: „Dalton habe im Jahre 1810 in London erklärt, er sei zu der chemischen Atomtheorie durch blosse physikalische Betrachtungen geleitet.“ Aus welcher Quelle haben Roscoe und Harden diese Behauptung geschöpft? Ich habe diese Frage schon früher aufgeworfen, ohne eine Antwort zu erhalten (Z. **20**, 365). Da ich in Daltons Schriften keine Erklärung dieser Art finde, so darf ich

[1]) Nach der Definition der Atomtheorie von Roscoe und Harden.



wohl schliessen, dass es sich nicht um eine Aussage von Dalton, sondern um eine Auslegung von Daltons Vorlesungsnotizen nach der Logik von Roscoe und Harden handelt.

Wenn mein Schluss korrekt ist, dann muss ich den Inhalt des § 21 einfach verneinen, weil ich aus diesen Notizen, wie sie Roscoe und Harden mitteilen (R. 13, K. 14), auch nicht den Schatten einer Erklärung, wie sie Dalton in London gemacht haben soll, ableiten kann!

Zu § 22. „Den Gedanken an eine atomistische Struktur der Materie“ konnte Dalton von seinem Lavoisier lernen, dazu bedurfte es keiner besonderer Studien!

Zu § 23. Wie man aus den Resultaten der chemischen Analysen, mit den physikalischen Kenntnissen von 1803, die Durchmesser der Partikeln der Gase berechnen kann, war, so scheint es nach Roscoe und Harden, eine den damaligen Chemikern geläufige Rechnungsoperation!

Zu § 25. Die allgemeine Anwendung des Gedankens, dass chemische Verbindung zwischen Atomen von verschiedenem Gewicht stattfindet, soll Dalton mit Notwendigkeit zum Gesetz der multiplen Proportionen geführt haben! Sonderbar, dass Demokritos, Boyle und Higgins von dieser Notwendigkeit nichts verspürt haben!

Die Vorlesungsnotizen von Dalton enthalten eine ziemlich ausführliche Geschichte seiner Diffusionstheorie, aus der nach Roscoe und Harden die Atomtheorie hervorgegangen ist. Aber Dalton sagt ausdrücklich, dass er seine Diffusionstheorie 1805[1]), und die fundamentalen Gesetze, welche die chemischen Verbindungen beherrschen, 1803[2]) entdeckt habe. Er selbst also zeugt gegen Roscoe und Harden.

Über die Entstehung der Atomtheorie sagt Dalton kein Wort (Z. **20**, 365. 366; **24**, 345, § 21).

Einige Bemerkungen über die deutsche Ausgabe von Roscoe und Harden: New View of the Origin of Daltons Atomic Theory.

§ 27. In dieser Abhandlung, sind die Anwendungen, welche Dalton von der Hypothese $M/S = C$ gemacht hat, mehrere Male hervorgehoben (§ 9, 10, 14). Dagegen haben Roscoe und Harden behauptet, er habe nie an diese Hypothese geglaubt (Z. **22**, 243).

In der Originalausgabe ihrer Schrift heisst es:

„He (Dalton) never appears to have believed in the law of equal volumes[3]) and this only occurred to him, as a possible alternative,

[1]) (R. 16, K. 16). [2]) N. S. Vorrede zum I. Teil.

[3]) Gesetz gleicher Gasvolumina bedeutet Hypothese $M/S = C$.

at once shown to be inconsistent with fact, to the statement which he recognized as the true one, viz: that no two elastic fluids agree in the size of their particles (R. 47)."

Ich lasse zuerst meine und dann Kahlbaums Übersetzung folgen.

„Er scheint nie an das Gesetz der gleichen Volumina[1]) geglaubt zu haben, es erschien ihm als eine mögliche Alternative, die er sogleich, als der Erfahrung widersprechend, verwarf, um den als wahr erkannten Satz, dass keine zwei Gase mit gleichen Molekularvolumen existieren, anzunehmen."

Wogegen Kahlbaum schreibt:

„Überhaupt scheint er an das Gesetz gleicher Volumina[1]) niemals fest geglaubt zu haben, und liess es nur bedingt gelten; als sich dann später zeigte, dass es mit den Thatsachen nicht in Einklang zu bringen war, griff er sogleich zu derjenigen Aufstellung, die er als die einzig sichere erkannt hatte, nämlich der: dass auch nicht zwei Gase gleich grosse Teilchen haben" (K. 43).

Man wird in meiner Übersetzung eine korrekte Wiedergabe des englischen Textes erkennen, während Kahlbaums Übertragung etwas ganz anderes sagt. Kahlbaum unternahm die Übersetzung von Roscoes und Hardens Werkchen infolge einer Aufforderung von Sir Henry Roscoe, und beide Verfasser haben die Kahlbaumsche Arbeit vor der Veröffentlichung gelesen. Sie müssen also Kahlbaums Übersetzung billigen und sich jetzt zu den in derselben vertretenen Ansichten bekennen.

Nach der Originalausgabe hat Dalton **nie** an die Hypothese $M/S = C$ geglaubt; nach Kahlbaum hat er nie fest daran geglaubt und liess sie nur bedingt gelten!

Nach der Originalausgabe erschien ihm die Hypothese $M/S = C$ als eine mögliche Alternative, die er sogleich, als der Erfahrung widersprechend, verwarf; nach Kahlbaums Übersetzung griff Dalton erst später, als es sich zeigte, dass die Hypothese mit den Thatsachen nicht in Einklang zu bringen war, zu derjenigen Aufstellung . . . .! Kurz, die Kahlbaumsche Übersetzung sagt mit etwas anderen Worten ungefähr dasselbe was ich behauptet habe[2]) (Z. **24**, 338—341, § 14), nämlich: „Dass Dalton der Hypothese $M/S = C$ gehuldigt, sie später aber aufgegeben habe." Ich habe ja nicht behauptet, dass Dalton fest an die Hypothese geglaubt habe, denn es liegt ja im

[1]) Gesetz gleicher Gasvolumina bedeutet Hypothese $M/S = C$.

[2]) Über einige Fundamentalsätze der Chemie von Dr. Heinrich Debus. Seite 48. 51. 53. Kassel 1894.

Wesen einer Hypothese, dass ein echter Naturforscher nicht fest daran glauben darf. Eine Hypothese ist immer bedingt, sie gilt nur soweit, als wie sie mit der Erfahrung stimmt.

Die Herren Roscoe und Harden, die früher meine Ansicht bestritten, haben sie jetzt, nach Kahlbaums Übersetzung, angenommen. Das kann mir nur angenehm sein; aber auffallend ist, dass die Leser der deutschen Ausgabe auf diesen Wechsel in den Ansichten von Roscoe und Harden nicht aufmerksam gemacht werden.

Wenn man in einem Buch die Ansicht eines anderen als „nicht korrekt" bezeichnet, bald darauf aber, in einer Ausgabe desselben Buches in einer anderen Sprache die vorher bestrittene Ansicht sich aneignet, dann sollte man, nach guter Sitte, wenigstens den früher begangenen Irrtum anerkennen. Nichts der Art thun Roscoe und Harden; sie lassen die Leser der deutschen Ausgabe ihres Werkchens bei der Meinung, dass die deutsche Darstellung mit der englischen übereinstimmt! (Vergl. Z. **24**, 345, § 20.)

§ 26. Im New System (188) erzählt Dalton:

„At the time I formed the theory of mixed gases[1]), I had a confused idea, as many have, I suppose, at this time, that the particles of elastic fluids are all of the same size."

Meine Übersetzung dieser Stelle lautet:

„Zu der Zeit, als ich die Theorie der gemischten Gase entwickelte, hatte ich eine konfuse Idee, wie viele, wie ich vermute, noch jetzt haben, dass die Partikeln aller Gase von gleicher Grösse sind" (vergl. Z. **24**, 331, § 7).

Die Übersetzung des Herrn Kahlbaum sagt:

„Zu der Zeit, als ich meine Theorie über die gemischten Gase entwarf, hatte ich, wie wohl viele noch haben, sehr verwirrte Ansichten über die kleinsten Teilchen, aus welchen die Gasarten bestehen. Ich nahm an, dass dieselben in den verschiedenen Gasarten dieselbe Grösse haben (K. 11—12).

Wie man sieht, ist die Übersetzung von Kahlbaum nicht korrekt, sie sagt etwas ganz anderes wie Dalton. Der letztere sagt nicht, dass er zu der Zeit sehr verwirrte Ansichten über die kleinsten Teilchen der Gase hatte!

Kahlbaum giebt an, diese Stelle aus Wolffs Übersetzung von Daltons New System abgeschrieben zu haben. Das ist sehr zu bedauern, weil dadurch dem Dalton ein abfälliges Urteil über seine atomistischen

[1]) Im Jahr 1801.



Ansichten im Jahr 1801 zugeschrieben wird, ein Urteil, das er nie gefällt hat. Aber, man muss fragen: wie konnte Herr **Kahlbaum**, mit dem englischen Text vor seinen Augen, die falsche Übersetzung eines anderen abschreiben und seiner Arbeit einverleiben? Konnte er keine bessere Übersetzung liefern? Es ist wohl nur ein Zufall, dass die falsche Übersetzung von Wolff den in Kahlbaums Arbeit vertretenen Ansichten von Roscoe und Harden günstiger als wie die korrekte Übersetzung ist!

§ 27. Die Herren Roscoe und Harden entwickeln immer wieder die alten Argumente, selbst nachdem sie durch Zahlen widerlegt sind. So finde ich auf Seite 12 der Kahlbaumschen Übersetzung eine Anmerkung, in der gesagt wird: „Das Argument, Dalton und Thomson hätten 1804 geglaubt, die Volumina aller Gase enthalten eine gleiche Anzahl von Atomen[1]), kann doch nicht aufrecht erhalten werden. Wenn dem so gewesen wäre, hätten sie dem Wasser, das, wie sie wussten, sich durch Vereinigung von etwa zwei Volumen Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff bildet, die Formel H_2O geben müssen, während sie ihm in Wirklichkeit durchweg eine symbolische Formel, entsprechend unserem HO, zuschrieben" (K. 12).

Diese Anmerkung enthält mehr als einen Irrtum!! Z. **20**, 369; **24**, 349 ff. habe ich die in derselben berührten Fragen schon besprochen, so dass hier einige ergänzende Bemerkungen genügen. Zuerst muss ich anmerken, dass es auf „den Glauben von Thomson" gar nicht ankommt; er ist nur Berichterstatter und erzählt, was ihm Dalton mitteilte. „Weil Dalton wusste, dass das Wasser aus etwa zwei Volumen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff besteht, hätte er demselben die Formel H_2O beilegen müssen, wenn er an die Hypothese $M/S = C$ geglaubt hätte." Meine Antwort ist: Dalton wusste nicht im Jahre 1804, dass das Wasser aus etwa zwei Volumen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff besteht. Die folgenden Zahlen enthalten den Beweis.

Das Wasser besteht aus 85 Gewichtsteilen Sauerstoff und 15 Gewichtsteilen Wasserstoff. Spezifisches Gewicht des Wasserstoffs 0·077, des Sauerstoffs 1·127, des Wasserdampfs 0·700 (R. 41).

Hiernach verbindet sich 1 Volum Sauerstoff mit 2·58 Volumen Wasserstoff zu 1·89 Volum Wasserdampf. Da man für Volumen Molekel sagen darf, wenn die Hypothese $M/S = C$ gilt, so heisst das in anderen Worten: eine Molekel Sauerstoff verbindet sich mit 2·58 Molekeln Wasserstoff zu 1·89 Molekeln Wasser, oder eine Molekel Wasser besteht aus 0·53 Mol

[1]) Atome = Molekeln.

Sauerstoff und 1·36 Mol Wasserstoff. Und da die Molekeln von Wasserstoff und Sauerstoff nach Dalton aus einzelnen Atomen bestehen, so kann man auch sagen: das Wasser besteht aus 0·53 Atomen Sauerstoff und 1·36 Atomen Wasserstoff. Da es aber nach der Atomtheorie keine Bruchteile von Atomen giebt, so folgt: dass die Anwendung der Hypothese $M/S = C$ auf Wasser den fundamentalen Voraussetzungen von Dalton widerspricht.

Die Untersuchung von Gay-Lussac und Humboldt über die volumetrische Zusammensetzung des Wassers kam erst im Jahre 1805 heraus. Aber wäre dem Dalton auch die wahre Zusammensetzung des Wassers im Jahre 1804 bekannt gewesen, so hätte er doch ähnliche, der Atomtheorie widersprechende Folgerungen ziehen müssen. Für die Zusammensetzung einer Molekel Wasser würde er dann 0·5 Atome Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff gefunden haben. Mithin lässt sich die Zusammensetzung des Wassers nicht mit der Hypothese $M/S = C$ und den atomistischen Voraussetzungen Daltons in Einklang bringen.

Der entscheidende Beweis, wie Roscoe und Harden ihren Einwand nennen (Z. **22**, 248), dass Dalton und Thomson im Jahre 1804 nicht an die Hypothese $M/S = C$ glaubten, fällt also wie ein Kartenhaus!

Giebt man aber eine Hypothese sogleich auf, wenn eine Thatsache sich derselben nicht unterordnet? Der Wärmestoff hat sich nach Rumfords und Davys Versuchen noch eine ganze Generation in den Lehrbüchern der Physik erhalten. Oder, um ein Beispiel aus der Chemie zu erwähnen, ein Mann wie Priestley konnte noch dreissig Jahre nach Entdeckung des Sauerstoffs das Phlogiston verteidigen. Dalton war eine viel zu zähe und konservative Natur, um auf ein oder zwei Beispiele hin eine Hypothese fallen zu lassen, die sich in anderen Fällen bewährt hatte. Nach eigenem Zeugnis erkannte er erst im Jahre 1805, dass es keine zwei Gase mit gleichen Molekularvolumen giebt (Z. **24**, 331).

§ 28. Weiter schreiben Roscoe und Harden: „Thatsache ist es ferner, dass Thomson in der ganzen Stelle [1]), auf die sich Debus bezieht, den Ausdruck Dichte eines Atoms in der Bedeutung **seines** Atomgewichts gebraucht, denn er wendet den Ausdruck nicht nur auf die Atome der gasförmigen Substanzen, sondern auch auf die der festen und flüssigen Körper an."

Der Genitiv des Adjektivpronoms „sein" fällt hier zunächst auf. Hatte denn Thomson besondere, ihm eigentümliche Atomgewichte, die sich von Daltons im Begriff unterschieden? Auf diese Frage giebt es

[1]) Ich beziehe mich nicht auf eine Stelle, sondern auf einen sechs Seiten langen Bericht von Thomson (T. III, 424—429).

keine Antwort, weil Thomson in seinem Bericht über Daltons Weise, die Atomgewichte zu bestimmen, nie das Wort Atomgewicht gebraucht, sondern immer, auch in seinen Anwendungen von Daltons Lehre, „Dichte der Atome“ statt Atomgewichte setzt, und damit Daltons Atomgewichte meint. Folglich ist es eine reine Fiktion, von Thomsons Atomgewichten, wie es Roscoe und Harden thun, zu sprechen. Da aber Thomson mit „Dichte der Atome“ die Daltonschen Atomgewichte bezeichnet, so entsteht die Frage: wie ein Mann von der Bedeutung Thomsons für „Atomgewichte“ „Dichte der Atome“ sagen konnte? Auf diese Frage antworte ich: Wenn Thomson das Wort „Dichte“ im gewöhnlichen Sinne, wie es in der Physik verstanden wird, nahm, dann muss er die verschiedenartigen Atome der gasartigen Elemente, sowie die Molekeln der zusammengesetzten Gase als gleich gross betrachtet haben, denn nur unter dieser Bedingung können die relativen Gewichte und die relativen Dichten derselben durch dieselbe Zahl ausgedrückt werden. Und nur wenn beide Begriffe durch dieselbe Zahl bestimmt sind, darf man das eine Begriffswort für das andere setzen. Demgemäss habe ich geschlossen, dass Dalton, als er im Jahre 1804 Thomson seine Resultate mitteilte, für die Molekeln aller Gase gleiche Grösse, oder die Hypothese $M/S = C$ annahm. Und dass meine Auslegung korrekt ist, ergiebt sich aus der Einleitung von Thomsons Bericht. In dieser Einleitung werden die Ursachen, welche die Unterschiede der spezifischen Gewichte der Gase veranlassen, besprochen, mit dem Resultat, dass gleiche Grösse und gleiche Abstossungskraft bei verschiedener Dichte der Molekeln die wahrscheinliche Ursache sei (vgl. Z. **24**, 337, 338; 349, 350).

Roscoe und Harden scheinen jedoch dem Wort „Dichte“, das in der Physik auf Körper angewandt nur eine Bedeutung hat, einen Doppelsinn zu fingieren. Es soll nach ihnen, im Munde Thomsons, auch „Atomgewicht“ oder „Molekulargewicht“ ohne Rücksicht auf das Volumen der Molekeln bedeuten. Wenn also von der Dichte der Atome oder der Dichte der Molekeln gesprochen wird, dann müsste man immer fragen: ob von der Dichte im gewöhnlichen Sinne oder von Molekulargewichten oder Atomgewichten die Rede sei? Diesen Doppelsinn soll Thomson mit dem Worte „Dichte“ verbinden, weil er auch die Atomgewichte fester und flüssiger Körper mit „Dichte der Atome“ bezeichnet. Wie die Herren Roscoe und Harden so schliessen können, ist mir nicht klar. Der einzige Schluss, den letzterer Grund nach meiner Einsicht gestattet, ist der: dass Thomson glaubte, Dalton betrachte auch die Molekeln fester und flüssiger Körper als gleich gross!

Das Wort „Dichte“ bezeichnete im Jahre 1804, wie noch heute, einen allgemein verstandenen Begriff, das Gewichtsverhältnis zweier Körper bezogen auf gleiches Volumen, das Wort „Atomgewicht“ dagegen einen damals ganz neuen Begriff, das Gewichtsverhältnis von zwei Partikeln ohne Rücksicht auf das Volumen. Dalton ist sich dieses Unterschiedes vollkommen bewusst. Durchaus, in seinem nach dem Jahre 1804 publizierten Buch, sowie in seinen Abhandlungen schreibt er „relative weight“ für Atomgewicht und nie „density of atom“, wie Thomson thut. Die nahe liegende Erklärung dieses Unterschiedes in der Ausdrucksweise von Dalton und Thomson ist die, dass Dalton zur Zeit, als er Thomson mit seinen Untersuchungen bekannt machte (1804), nicht nur die Molekeln der Gase, sondern auch die der festen und flüssigen Körper für gleich gross betrachtete. Nach dem so von Dalton empfangenen Eindruck beschrieb Thomson im Jahre 1807 Daltons Theorie. Dieses ist nach meiner Einsicht die einzig mögliche Erklärung des gedachten Unterschiedes. Denn es wäre ja ganz absurd, dass ein Mann von Thomsons Begabung ein altes wohlverstandenes Begriffswort auf einen neuen, verschiedenen Begriff anwenden sollte, einmal in dem einen, ein anderes Mal in dem anderen Sinne das Wort gebrauchend, ohne eine Silbe der Verständigung beizufügen.

Meine Erklärung, dass Dalton in den ersten Jahren seiner wissenschaftlichen Thätigkeit die Molekeln der festen und flüssigen Körper für gleich gross hielt, wird noch durch andere Umstände wahrscheinlich gemacht. So schreibt er noch im Jahre 1810 über die Metalle:

> „Es ist eine wichtige Frage, ob das grössere spezifische Gewicht der Metalle von dem grösseren spezifischen Gewicht ihrer individuellen festen Molekeln oder von der grösseren Anzahl dieser Molekeln, welche in einem gegebenen Volum angehäuft sind, herrührt. Untersuchungen über die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Schwefel und Säuren scheinen zu Gunsten der zuerst erwähnten Ursache, nämlich: dass die Atome der Metalle fast im Verhältnis ihrer spezifischen Gewichte schwerer sind, d. h. ein Atom von Blei ist elf- bis zwölfmal schwerer als wie ein Atom Wasser, und das spezifische Gewicht des Bleies steht zu dem des Wassers in demselben Verhältnis (N. S. 242 bis 243).

Dalton also, und das wollte ich für Roscoe und Harden bemerken, wandte die Hypothese $M / S = C$ auch auf feste und flüssige Körper an.

Kassel, im April 1899.

Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. II.[1])

Einfluss der Temperatur auf Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff.

Von

Max Bodenstein.

Wie ich schon im vorigen Kapitel[1]) hervorhob, sind zum Studium des Einflusses, den die Temperatur auf Reaktionsgeschwindigkeiten ausübt, Gasumsetzungen besonders geeignet, da bei ihnen das der Untersuchung zugängliche Temperaturgebiet keinen solchen Beschränkungen unterworfen ist, wie sie Gefrierpunkt und Siedepunkt den Lösungen gegenüber darstellen. Indes ist nur eine einzige Gasreaktion bisher irgend eingehender auf den Temperaturkoëffizienten ihrer Geschwindigkeit hin untersucht worden: die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs[2]). Und obschon die betreffende Arbeit sich nur auf vier Temperaturen beschränkte, so konnte doch auch hier schon festgestellt werden, dass eine Formel, die bei den kleinen Temperaturintervallen der Reaktionen in Flüssigkeiten stets guten Anschluss an die Versuche gegeben hatte, hier im Bereich von 310° bis 512° mit Vorteil durch eine andere zu ersetzen war, die in einem weiteren, neu hinzutretenden Gliede noch eingehender dem Temperatureinfluss Rechnung trug.

Es ist aber nicht nur das weite Gebiet der der Untersuchung zugänglichen Temperaturen, das den Jodwasserstoff zu einem besonders für derartige Messungen geeigneten Material macht; viel mehr noch ist es der Umstand, dass bei diesem Gase Zersetzungsgeschwindigkeit, Bildungsgeschwindigkeit und Gleichgewicht wie kaum bei einer anderen Reaktion sich in bequem messbarer Weise mit der Temperatur verschieben; und da diese drei Grössen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur im engsten Zusammenhang miteinander stehen, so ergab sich hier eine vorzügliche Gelegenheit zur Prüfung dieser Beziehungen, welche bisher noch niemals ausgeführt worden ist.

Ich unternahm daher die Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse in ziemlich ausgedehntem Massstabe, und zwar im Anschluss an

---

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 147. [2]) Kooij, Diese Zeitschr. **12**, 155 (1893).

Versuche, welche ich in dieser Zeitschrift **22**, 1. 1897 mitgeteilt habe, und welche die in einer früheren Arbeit[1]) unklar gebliebenen Beziehungen zwischen meinen Beobachtungen über Zerfall und Bildung des Gases und der Theorie richtig zu stellen bezweckten.

Durch diese Arbeiten waren die bei gegebener Temperatur eintretenden Verhältnisse vollständig klargelegt worden. Ich konnte mich daher bei den neu anzustellenden Versuchen darauf beschränken, ganz nach der früher benutzten Versuchsanordnung und Berechnungsmethode den Einfluss der Temperatur auf die drei fraglichen Grössen zu ermitteln, so dass ich auch hier betreffs dieser Punkte wohl nur auf meine früheren Mitteilungen zu verweisen brauche.

Umfang des Temperaturgebietes.

Das Temperaturintervall, über welches sich die Versuche ausdehnen liessen, erstreckte sich von 283° bis 508°, also über ein Gebiet von 225°, und zwar wurden zur Untersuchung im ganzen elf Temperaturen herangezogen, über deren Herstellung und Messung weiter unten — im sechsten Abschnitt dieser Mitteilungen — das Erforderliche gesagt werden soll.

Naturgemäss hatte ich den Wunsch, dies Gebiet noch nach oben und unten auszudehnen, doch waren meine darauf gerichteten Bemühungen erfolglos. Die obere Grenze ist mit etwa 500° gegeben durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Reaktionen in diesen Wärmegraden abspielen; nur durch schnellstes Abkühlen durch einen flotten Kohlensäurestrom, der gegen die aus dem Siedemittel gezogenen „Kugeln" geblasen wurde, gelang es noch bei 508°, den in der Wärme herrschenden Zustand des Reaktionsgemisches zu fixieren und zur Analyse zu bringen. Verdünnung der reagierenden Gase würde allerdings den — bimolekularen — Umsatz etwas verzögern; allein viel ist auf diesem Wege nicht zu erreichen, wenn man nicht die Genauigkeit der Analyse preisgeben will, und so habe ich 508° als obere Grenze meiner Versuche beibehalten.

Auf der anderen Seite gehen bei etwa 300° die Versuche äusserst langsam; während Geschwindigkeitsmessungen bis hier herunter noch ganz gut ausführbar waren, musste ich, um bis zum Gleichgewicht zu gelangen, schon von etwa 350° an den früher[2]) benutzten Kunstgriff anwenden, dass ich durch etwa einstündiges Erhitzen im Schwefeldampf den Jodwasserstoff bis nahe an den bei ca. 300° zu erwartenden End-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 56 (1894). [2]) Diese Zeitschr. **13**, 94 (1894).



zustand zersetzte, um ihn dann bei der niedrigen Temperatur den jetzt nur noch kurzen Weg bis zum Gleichgewicht zurücklegen zu lassen.

Versuche, die Geschwindigkeit des Umsatzes durch Katalysatoren zu erhöhen, hatten keinen Erfolg: Platin, das ich in Form von Schwamm anwandte, beschleunigte zwar den Zerfall des Gases sehr merklich, aber nicht rein katalytisch: die Zersetzung ging weiter als bei Abwesenheit des Metalls, dieses selbst verband sich offenbar teilweise mit dem Jod, und verriet sich nach der Analyse in der vom freien Jod befreiten Lösung durch eine deutliche Gelbfärbung der letzteren[1]). Andere, häufig als Katalysatoren verwendbare Substanzen, wie scharfkantiges Glaspulver und dergl., habe ich nicht anzuwenden versucht: eine chemische Einwirkung war hier nach meinen früheren Erfahrungen noch viel eher zu erwarten, als beim Platin. Ebenso habe ich von einem zweiten Mittel zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, von einer Vermehrung der Konzentration der reagierenden Körper, nur sehr beschränkten Gebrauch gemacht, da man den Joddampf unter hohem Druck nicht weit über seinem Siedepunkte wohl kaum noch als ideales Gas ansehen darf, und ich habe mich daher damit beschieden, 283° als untere Temperaturgrenze meiner Versuche beizubehalten.

Der zu erwartende Temperatureinfluss.

Was nun den Einfluss anlangt, den Temperaturverschiebungen auf die Geschwindigkeit der Zersetzung und Bildung meines Gases, sowie auf den aus beiden resultierenden Gleichgewichtszustand ausüben müssen, so hat van't Hoff in seinen Études de dynamique chimique[2]) die hier zu erwartenden Beziehungen abgeleitet.

Der Zusammenhang von Gleichgewicht und Temperatur ist gegeben durch:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \tag{1}$$

Hier ist K die Gleichgewichtskonstante, das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten, also $K = k/k_1$, wo k die Konstante der Zersetzungs-, k_1 die der Bildungsgeschwindigkeit bedeutet, oder durch die im Versuch ermittelten Daten ausgedrückt:

---

[1]) Daher ist die Übereinstimmung in den Beobachtungen von Hautefeuille (Compt. rend. **64**, 108. 1867) und Lemoine (Ann. chim. phys. (5) **12**, 145. 1877), von denen der eine mit Platin 0·19, der andere ohne dasselbe 0·185 als Grenze für die Zersetzung bei 350° beobachteten, wohl auf einen Zufall zurückzuführen, wie ja auch im übrigen die Ergebnisse beider Forscher nicht harmonieren.

[2]) z. B. van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Seite 126ff. — van't Hoff, Vorlesungen I, 228ff. — Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.) 596ff.



$$K = \frac{\xi^2}{4.(1-\xi)^2},$$

wenn ξ den nach Eintritt des Gleichgewichts erreichten Grad des Zerfalls bedeutet. q ist die Wärmetönung der Reaktion ($H_2 + J_2 = 2HJ + q$), R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Unter der Voraussetzung, dass q konstant ist, lässt sich die Gleichung integrieren und giebt:

$$\ln K = \frac{q}{RT} + \text{Konst.},$$

und wenn man für zwei Temperaturen die Werte von $\ln K$ ermittelt:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

wodurch man die Wärmetönung berechnen kann zu:

$$q = -\frac{4{\cdot}584.(\log K_2 - \log K_1).T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$

Nun ist aber q im allgemeinen nicht von der Temperatur unabhängig, doch sind seine Änderungen stets so klein, dass man es für kleine Temperaturintervalle konstant setzen und die obige Integration ausführen kann. Man erhält so aus zwei nahe aneinander liegenden Wertepaaren von K und T den für die Mitteltemperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$ gültigen Wert von q.

Führt man diese Rechnung für je zwei benachbarte Versuchstemperaturen aus, so resultiert eine Reihe von Werten für die Reaktionswärme, welche gestatten, ihre Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln. Bei diesen Rechnungen, die in den untenstehenden Tabellen wiedergegeben sind, ergab sich, dass im vorliegenden Falle die Wärmetönung recht erheblich mit der Temperatur variierte; für die Beziehung zwischen q und T genügte nicht mehr ein Ausdruck von der Form:

$$q = a + bT$$

— also die Änderung ist nicht mehr eine lineare —, sondern es wurde eine Gleichung nötig:

$$q = A + BT + CT^2. \qquad (2)$$

Setze ich nun diesen Ausdruck in die oben benutzte Gleichung (1) ein, so erhalte ich:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A + BT + CT^2}{RT^2},$$

einen Ausdruck, der immer integrierbar ist und für K liefert:

$$\ln K = -\frac{A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{B}{R} \ln T + \frac{C}{R} T + \text{Konst.} \qquad (3)$$

Somit kann man $\ln K$ aus den Konstanten der Interpolationsformel für q (Gleichung (2)) A, B, C, unter Zuhilfenahme eines $\ln K$-Wertes (zur Feststellung der Konst.) ermitteln. Die Übereinstimmung zwischen gefundenem und berechnetem $\ln K$ beweist zwar in diesem Falle nur, dass richtig gerechnet worden ist; denn der Weg: Ermittelung der q aus den $\ln K$-Werten und dieser letzteren aus der Formel für q ist ein Kreisschluss. Allein die Gleichung (3) steht in naher Beziehung zu den Formeln, welche die Abhängigkeit der Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit von der Temperatur ausdrücken, und somit musste ihre Gültigkeit erst am Versuchsmaterial erwiesen werden.

Der Definition der Gleichgewichtskonstanten gemäss ist:

$$K = \frac{k}{k_1};$$

es muss daher die Abhängigkeit der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten von der Temperatur derart sein, dass stets $K = k/k_1$, oder $\ln K = \ln k - \ln k_1$ bleibt. Das wird aber der Fall sein, wenn ich beide Geschwindigkeitskonstanten ausdrücken kann durch:

$$\ln k = -a \cdot \frac{1}{T} + b \ln T + cT + \text{konst.} \quad \text{(Zersetzung)}$$

und $$\ln k_1 = -a_1 \frac{1}{T} + b_1 \ln T + c_1 T + \text{konst.}_1 \quad \text{(Bildung)},$$

wo, da $\ln k - \ln k_1 = \ln K$ ist, $a - a_1 = \frac{A}{R}$, $b - b_1 = \frac{B}{R}$, $c - c_1 = \frac{C}{R}$ und $\text{konst.} - \text{konst.}_1 = \text{Konst.}$ ist.

Berechnet man also für die Zersetzungsgeschwindigkeit eine Formel dieser Art, so muss dieselbe sich einerseits den Versuchen gut anschliessen, und auf der anderen Seite muss sich durch die obigen Subtraktionen eine passende für die Bildungsgeschwindigkeiten ergeben.

Die im vorstehenden abgeleiteten Beziehungen finden sich nun bei den unten wiedergegebenen Versuchen im ganzen befriedigend erfüllt; den Grad der Übereinstimmung zeigen die Tabellen, welche die Messungen des Gleichgewichts, der Zersetzungs- und der Bildungsgeschwindigkeit enthalten.

Gleichgewichtsmessungen.

Die Tabellen 1—11 beziehen sich auf das Studium der Gleichgewichtsverhältnisse, und zwar enthalten zunächst Nr. 1—9 das Versuchsmaterial. Hier steht unter t die Zeit der Erhitzung, wobei von 374° abwärts die Minutenzahl sich auf die vorhergehende Erhitzung im Schwefeldampf bei gewöhnlichem Druck, die zweite sich auf die Tem-

peratur der Überschrift bezieht. Unter J und $^1/_2\,HJ$ findet sich die Anzahl ccm der betreffenden Gase, auf 0° und 760 mm reduziert, unter ξ und ξ Mittel der Grad der erreichten Zersetzung in Bruchteilen des gesamten Gases, $\xi = \frac{J}{^1/_2\,HJ + J}$.

Um nun aus den Ergebnissen dieser Versuche die Wärmetönungen zu berechnen, wäre es nötig, jeweils

$$K = \frac{k}{k_1} = \frac{\xi^2}{4.(1-\xi)^2}$$

zu ermitteln, um diese Grössen dann in der oben gegebenen Gleichung für q zu verwerten. Da aber die K ausserordentlich durch kleine Versuchsfehler beeinflusst wird, und dies noch mehr der Fall ist bei den Werten von q, zu dessen Berechnung die kleine Differenz $\ln K_1 - \ln K_2$ verwendet wird, so habe ich vorgezogen, an Stelle der direkt gefundenen Zersetzungsgrade diejenigen zu benutzen, welche sich aus einer Interpolationsformel $\xi = m + nt + pt^2$ mit sehr gutem Anschluss an die Versuchsdaten ergeben, und wie sie Tabelle 10 den gefundenen gegenüber gestellt sind.

Nach dieser Formel habe ich von 20° zu 20° die ξ-Werte, und daraus die $\ln K$ und q berechnet, wodurch auch der Fehler, der durch die nicht völlig erfüllte Bedingung der Konstanz von q bei der Integrierung der Gleichung (1) gemacht wird, sich auf ein Minimum reduziert. Die so ermittelten ξ, $\ln K$ und q enthält Tabelle 11, wobei unter „$\ln K$ berechnet", „q berechnet" die mittels der darunterstehenden Formeln gewonnenen Werte gesetzt sind. Die eingeklammerten Zahlen wurden zur Berechnung der Konstanten benutzt, welche, wie oben abgeleitet, in der Beziehung stehen, dass die für $\ln K$ durch Division mit R (1·98) aus denen für q hervorgegangen sind.

t	J	$^1/_2\,HJ$	ξ	ξ Mittel
		Tabelle 1.		
		Schwefelphosphor, 508°.		
8 Min.	1·110	3·441	0·2438	
15 „	1·146	3·651	0·2386	
15 „	1·143	3·535	0·2444	0·2408
20 „	1·140	3·671	0·2370	
20 „	1·034	3·269	0·2402	
		Tabelle 2.		
		Metallbad, 487·2°.		
2 Stdn.	1·076	3·515	0·2344	
„	1·074	3·520	0·2339	

t	J	$^1/_2 HJ$	ξ	ξ Mittel
2 Stdn.	1·028	3·379	0·2332	0·2340
„	1·049	3·417	0·2349	
„	0·949	3·094	0·2348	
„	1·053	3·478	0·2325	

Tabelle 3.

Schwefel, 580 mm. 427°.

5 Stdn.	1·013	3·680	0·2159	
6 „	1·070	3·846	0·2175	0·2157
5 „	1·147	4·185	0·2151	
6 „	1·086	3·982	0·2142	

Tabelle 4.

Schwefel, 443 mm. 410°.

12 Stdn.	1·102	4·123	0·2109	
15 „	1·134	4·268	0·2100	
17 „	1·018	3·823	0·2102	
14 „	1·099	4·162	0·2089	
10 „	0·967	3·723	0·2063	0·2100
15 „	0·939	3·569	0·2083	
24 „	0·927	3·477	0·2106	
28 „	1·007	3·708	0·2135	
18 „	1·059	3·946	0·2117	

Tabelle 5.

Schwefel, 337 mm. 393°.

48 Stdn.	0·979	3·745	0·2073	
24 „	0·913	3·591	0·2026	
48 „	0·979	3·843	0·2031	0·2058
24 „	1·037	4·003	0·2057	
24 „	1·129	4·302	0·2079	
24 „	0·921	3·535	0·2083	

Tabelle 6.

Schwefel, 240 mm. 374°.

60′ + 24 Stdn.	1·050	4·161	0·2015	
50′ + 18 „	1·219	4·869	0·2002	
80′ + 24 „	1·058	4·184	0·2017	
70′ + 24 „	1·046	4·184	0·2000	0·2010
240′ + 24 „	0·975	3·831	0·2029	
69 „	1·011	4·046	0·2000	
60′ + 20 „	1·001	3·977	0·2007	

Tabelle 7.

Metallbad, 328°.

70′ + 19 Tage	0·933	3·940	0·1915	
50′ + „	0·860	3·746	0·1866	0·1885
50′ + „	0·990	4·243	0·1891	
30′ + „	0·980	4·265	0·1868	

t	J	$^1/_2\,HJ$	ξ	ξ Mittel
Tabelle 8.				
Metallbad, 302°.				
63′ + 25 Tage	0·867	3·969	0·1792	
45′ + „	0·885	3·961	0·1825	0·1815
40′ + „	0·851	3·823	0·1820	
45′ + „	0·849	3·808	0·1823	
Tabelle 9.				
Metallbad, 283°.				
40′ + 163 Tage	0·806	3·792	0·1754	
40′ + „	0·747	3·562	0·1775	0·1787
55′ + „	0·776	3·642	0·1757	
55′ + „	0·754	3·384	0·1821	

Tabelle 10.

t	ξ gefunden	ξ berechnet
508	0·2408	(0·2408)
487·2	0·2340	0·2340
443	0·2198 [1]	0·2202
427	0·2157	0·2154
410	0·2100	0·2105
393	0·2058	(0·2058)
374	0·2010	0·2007
356	0·1946 [1]	0·1960
328	0·1885	0·1881
302	0·1815	0·1829
283	0·1787	(0·1787)

$$\xi = 0{\cdot}13762 + 0{\cdot}00007221\,t + 0{\cdot}00000025764\,t^2.$$

Tabelle 11.

t	T	ξ	$\ln K$ gefunden	$\ln K$ berechnet	q gefunden	q berechnet
520	793	0·24483	— 3·6391	— 3·6393	4444	(4444)
500	773	0·23813	3·7124	3·7123	4168	4168
480	753	0·23164	3·7845	3·7848	3901	3900
460	733	0·22535	3·8558	3·8560	3641	3641
440	713	0·21927	3·9262	3·9262	3391	3391
420	693	0·21339	3·9955	3·9958	3150	(3150)
400	673	0·20772	4·0637	(— 4·0637)	2918	2922
380	653	0·20226	4·1308	4·1313	2686	2693
360	633	0·19700	4·1966	4·1963	2474	2478
340	613	0·19195	4·2611	4·2612	2269	2272
320	593	0·18711	4·3241	4·3244	2075	(2075)
300	573	0·18247	4·3857	4·3858	1883	1886
280	553	0·17803	4·4458	4·4461		

$$q = 179{\cdot}15 - 3{\cdot}150\,T + 0{\cdot}01098\,T^2.$$

$$\ln K = -\frac{90{\cdot}48}{T} - 1{\cdot}5959\ln T + 0{\cdot}0055454\,T + 2{\cdot}6981.$$

[1]) Diese Daten sind meiner früheren Arbeit Diese Ztschr. 22, 1 (1897) entnommen.

Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die folgenden Tabellen 12—17 enthalten die Ergebnisse der Zersetzungsversuche, und zwar steht unter t die Zeit der Erhitzung in Minuten, unter x der erreichte Zersetzungsgrad und unter k die Geschwindigkeitskonstante, berechnet nach der früher[1]) abgeleiteten Formel:

$$k = \frac{\log \left[\frac{x - \frac{1}{1 - \sqrt{v/4}}}{x - \frac{1}{1 + \sqrt{v/4}}} \cdot \frac{1 - \sqrt{v/4}}{1 + \sqrt{v/4}} \right]}{0{\cdot}4343 \sqrt{v} . t},$$

die in der etwas bequemeren Form:

$$k = \frac{\log \left[\frac{\frac{\xi}{2\xi - 1} - x}{\xi - x} \cdot (2\xi - 1) \right]}{0{\cdot}8686 \cdot \frac{1 - \xi}{\xi} \cdot t}$$

benutzt wurde.

Diese k ist aber direkt proportional der Konzentration des eingeführten Gases, welche je nach dem zufälligen, beim Füllen herrschenden Stand von Barometer und Zimmertemperatur ein wenig schwankt. Es steht daher unter „Füll." die Bezeichnung der Füllung, der die Versuche entstammten und unter $k_{\text{korr.}}$ die Geschwindigkeitskonstante, welche ein bei 0° und 760 mm eingeführtes Gas zeigen würde. Die Reduktion erfolgte bei Füllung B durch Addition von 18 % des gefundenen k-Wertes, bei T von 8 %, bei P von 9 % und L von 4 %, entsprechend den jeweiligen Füllungsbedingungen. Wo alle Versuche einer Tabelle von derselben Füllung stammten, wurde diese Reduktion natürlich nur am Mittel der k-Werte angebracht.

In Tabelle ~~18~~ 21 sind die gefundenen Konstanten für die benutzten Temperaturen zusammengestellt. Daneben stehen unter „k berechnet I" die Grössen, welche k annimmt, wenn man zu seiner Berechnung eine Formel anwendet, wie sie von Kooij[2]) der Darstellung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Phosphorwasserstoffs zu Grunde gelegt wurde. Sie hat die Form:

$$\ln k = -\frac{m}{T} + n \ln T + \text{konst.}$$

und ergiebt sich aus der Grundgleichung 1 auf S. 297 unter der Annahme, dass die Wärmetönung linear mit der Temperatur wächst. Sie

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 101 (1894). [2]) Diese Zeitschr. **12**, 155 (1893).

stimmt mit den Versuchsergebnissen recht befriedigend überein; da aber die Voraussetzung einer linearen Zunahme von q mit der Temperatur im vorliegenden Falle nicht zutrifft, so berechnete ich die k auch noch nach einer Gleichung:

$$\ln k = -\frac{a}{T} + b \ln T + c T + \text{konst.},$$

welche mit den unter der Tabelle stehenden Konstanten den Versuchsdaten sich noch ein wenig besser anschliesst als die zuerst benutzte.

Tabelle 12.

Schwefelphosphor, 508°.

t	x	k	*Füll.*	k korr.
4′	0·2107	0·0927	*B*	
5′	0·2239	0·0929	„	
6′	0·2271	0·0835	„	
		Mittel 0·0897		Mittel korr. 0·1059

Tabelle 13.

Schwefel, 750 mm. 443°.

t	x	k	*Füll.*	k korr.
10	0·0525 }	0·00565	*F*	0·00610
10′	0·0531 }		*F*	
20′	0·1003	0·00589	*B*	0·00685
20′	0·1060 }	0·00642	*F*	0·00693
20′	0·1086 }		*F*	
30′	0·1343	0·00581	*B*	0·00675
30′	0·1406 }	0·00614	*F*	0·00663
30′	0·1380 }		*F*	
40′	0·1646	0·00609	*B*	0·00709
40′	0·1643 }	0·00606	*F*	0·00654
40′	0·1637 }		*F*	
50′	0·1835	0·00615	*B*	0·00725
				Mittel korr. 0·00670

Tabelle 14.

Schwefel, 580 mm. 427°.

t	x	k	*Füll.*	k korr.
20′	0·0524	0·00280	*L*	
40′	0·1000	0·00295	„	
60′	0·1412	0·00316	„	
80′	0·1626	0·00302	„	
		Mittel 0·00298		Mittel korr. 0·00310

t	x	k	*Füll.*	$k_{korr.}$
		Tabelle 15.		
		Schwefel, 443 mm. 410°.		
50′	0·0625	0·00136	*L*	
100′	0·1108	0·00135	„	
150′	0·1380	0·00123	„	
200′	0·1652	0·00131	„	
		Mittel 0·00132	Mittel korr.	0·00137
		Tabelle 16.		
		Schwefel, 337 mm. 393°.		
60′	0·0272	0·000468	*B*	0·000553
120′	0·0552	0·000496	„	0·000586
180′	0·0850	0·000540	„	0·000637
240′	0·1031	0·000566	*F*	0·000611
300′	0·1203	0·000507	„	0·000548
360′	0·1441	0·000550	„	0·000594
			Mittel korr.	0·000588
		Tabelle 17.		
		Schwefel, 240 mm. 374°.		
360′	0·0715	0·000221	*L*	
720′	0·1267	0·000230	„	
1080′	0·1595	0·000229	„	
1440′	0·1715	0·000204	„	
		Mittel 0·000221	Mittel korr.	0·000230

ϑ	t	x	k	*Füll.*	$k_{korr.}$
		Tabelle 18.			
		Quecksilber 356°.			
18 Stdn. =	1080′	0·0762	0·0000770	*F*	0·0000832
24	1440′	0·0886	0·0000696	„	0·0000752
30	1800′	0·1116	0·0000758	„	0·0000819
36	2160′	0·1262	0·0000759	„	0·0000820
42	2520′	0·1343	0·0000717	*P*	0·0000782
60	3600′	0·1664	0·0000781	„	0·0000851
				Mittel korr.	0·0000809
		Tabelle 19.			
		Diphenylamin, 302°.			
10 Tage =	14400′	0·0380	0·00000277	*B*	
12	17280′	0·0476	0·00000294	„	
14	20160′	0·0503	0·00000268	„	
16	23040′	0·0554	0·00000260	„	
			Mittel 0·00000277	Mittel korr.	0·00000326

Tabelle 20.

Metallbad, 283°.

ϑ	t	x	k	Füll.	$k_{korr.}$
20 Tage	= 28800′	0·0219	0·000000780	B	
50	72000′	0·0545	0·000000821	„	
113	162720′	0·1060	0·000000821	„	
163	234720′	0·1285	0·000000771	„	
			Mittel 0·000000798	Mittel korr.	0·000000942

Tabelle 21.

t	T	k gefunden	k berechnet I.	k berechnet II.
508	781	0·1059	(0·1059)	(0·1059)
443	716	0·00670	0·00644	0·00664
427	700	0·00310	0·00305	(0·00310)
410	683	0·00137	(0·00137)	0·00137
393	666	0·000588	0·000587	(0·000588)
374	647	0·000230	0·000218	0·000219
356	629	0·0000809	0·0000817	0·0000826
302	575	0·00000326	(0·00000326)	0·00000330
283	556	0·000000942	0·000000920	(0·000000942)

$$\text{I.}\quad \ln k = -\frac{12086 \cdot 7}{T} + 15 \cdot 865 \ln T - 92 \cdot 4399$$

$$\text{II.}\quad \ln k = -\frac{21922 \cdot 5}{T} - 14 \cdot 468 \ln T + 0 \cdot 023055\, T + 104 \cdot 185.$$

Messungen der Bildungsgeschwindigkeit.

Es erübrigte nun noch die Untersuchung des entgegengesetzten Vorgangs, der Bildung des Gases aus seinen Elementen. Ich wollte hierzu ursprünglich Kugeln verwenden, die mit fertigem Jodwasserstoff beschickt und bis zur vollständigen Zersetzung ihres Inhaltes dem Sonnenlicht exponiert waren, doch dauerte diese völlige Zersetzung infolge anhaltenden schlechten Wetters (Frühjahr 1898) gar zu lange, und ich entschloss mich, Jod und Wasserstoff in freiem Zustande einzufüllen und dann ihre Vereinigung zu beobachten, so sehr auch dadurch die Herstellung der Versuchsobjekte und vor allem die Berechnung der Versuche erschwert wurde. Denn an Einführung exakt äquivalenter Mengen der Elemente war nicht zu denken. Das Abwägen des Jods wäre gar zu mühsam und doch nicht hinreichend genau gewesen. Ich führte daher nur ungefähr abgewogene passende Jodmengen, die in engen Glasröhrchen aufgesaugt waren, ein und füllte dann die Kugeln mit reinem Wasserstoff.

Es war nun aber nötig, eine neue Formel zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten abzuleiten, da an den früher[1]) benutzten äquivalente Mengen der Elemente vorausgesetzt waren. Dieselbe ergiebt sich folgendermassen: sei a die anfängliche Konzentration des Wasserstoffs, b des Jods, x die gebildete Menge Jodwasserstoff und t die Zeit, so ist die Geschwindigkeit des Umsatzes:

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(a - \frac{x}{2}\right)\cdot\left(b - \frac{x}{2}\right) - kx^2.$$

Die Integration lässt sich durch Zerlegen in Partialbrüche ausführen:

$$\frac{dx}{\left(a - \frac{x}{2}\right)\cdot\left(b - \frac{x}{2}\right) - Kx^2} = k_1\,dt, \text{ da } \frac{k}{k_1} = K \text{ ist,}$$

$$\frac{dx}{x^2 - x\frac{2(a+b)}{1-4K} + \frac{4ab}{1-4K}} = \frac{1}{4}\cdot(1-4K)\,k_1\,dt.$$

$$\frac{dx}{\left(\frac{a+b+\sqrt{(a+b)^2 - 4ab\cdot(1-4K)}}{1-4K} - x\right)\cdot\left(\frac{a+b-\sqrt{(a+b)^2 - 4ab\cdot(1-4K)}}{1-4K} - x\right)} = \frac{1}{4}\cdot(1-4K)k_1\,dt,$$

setze ich $\sqrt{(a+b)^2 - 4ab(1-4K)} = m$, so ergiebt die Integration:

$$-\frac{1-4K}{2m}\cdot\ln\frac{\frac{a+b-m}{1-4K} - x}{\frac{a+b+m}{1-4K} - x} + \text{Konst.} = \frac{1}{4}\cdot(1-4K)k_1 t$$

$$k_1 t = -\frac{2}{m}\cdot\ln\frac{\frac{a+b-m}{1-4K} - x}{\frac{a+b+m}{1-4K} - x} + \text{Konst.}$$

Die Konst. ergiebt sich aus $x = 0$, $t = 0$, zu:

$$\text{Konst.} = \frac{2}{m}\cdot\ln\frac{a+b-m}{a+b+m}.$$

Also folgt, nach Einführung Briggscher Logarithmen:

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 102 (1894).

$$k_1 = \frac{2.\log\cdot\dfrac{4ab - x.(a+b-\sqrt{(a+b)^2-4ab(1-4K)}\,x[\ .\ .\ .\ .]}{4ab - x.(a+b+\sqrt{(a+b)^2-4ab(1-4K)}\,x[\ .\ .\ .\ .]}}{0{\cdot}4343.t.\sqrt{(a+b)^2-4ab(1-4K)}}$$

Die Formel ist leider nicht weiter zu vereinfachen und auch deswegen sehr unhandlich bei der Benutzung, weil nicht, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Grössen a und b für eine ganze Versuchsreihe gleichgemacht werden können. Sie variieren hier vielmehr von Versuch zu Versuch, und die Glieder, in denen sie vorkommen, müssen daher für jeden einzelnen ermittelt werden[1]), ein Umstand, der die Berechnung sehr langwierig, wenn auch natürlich nicht schwierig gestaltet.

Da meines Wissens noch kein Fall eines umkehrbaren Vorgangs zweiter Ordnung untersucht worden ist, bei dem die in Reaktion tretenden Stoffe nicht in molekularen Mengen angewandt worden sind, so habe ich zunächst die Gültigkeit der Formel bei einer passenden Temperatur geprüft, indem ich a und b in recht weiten Grenzen variierte; die Tabelle 26 bestätigt die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen in befriedigender Weise. Für die übrigen Temperaturen habe ich dann jedesmal nur wenige Versuche angestellt, meist mit etwa äquivalenten Mengen der Elemente in solchen Konzentrationen, dass der Druck des gebildeten Jodwasserstoffs nahe an eine Atmosphäre herankam; nur bei der höchsten Temperatur wurden geringere Konzentrationen angewandt, um die Geschwindigkeit zu mässigen, bei den tiefsten grössere, um sie zu erhöhen.

Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen 22—31 niedergelegt, in denen unter t die Zeit der Erhitzung in Minuten, unter a die anfängliche Konzentration des Wasserstoffs, unter b die des Jods, unter x die Menge des gebildeten Jodwasserstoffs und unter k_1 die nach obiger Formel berechneten Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt sind. a, b und x sind ausgedrückt in Bruchteilen der Normalkonzentration, d. h. derjenigen, bei welcher die Substanzen, als Gase gedacht, bei 0° 760 mm Druck ausüben würden, wodurch die gefundenen Bildungskonstanten mit den auf die gleiche Einheit reduzierten[2]) Zersetzungskonstanten direkt vergleichbar werden.

Die nicht immer glänzende Übereinstimmung der „Konstanten“ findet wohl in der Schwierigkeit der Versuche eine hinreichende Begründung.

---

[1]) Deshalb war es auch nicht angängig, an Stelle von K einen Ausdruck, der ξ enthält, einzuführen.

[2]) Vergl. Seite 303.



t	a	b	x	k_1

Tabelle 22.

Schwefelphosphor, 508°.

8	0·1579	0·1784	0·2245	3·57
10	„	0·1773	0·2318	3·41
10	„	0·2545	0·2692	3·26
12	„	0·1568	0·2324	4·83
12	„	0·2088	0·2498	2·81
				Mittel 3·58

Tabelle 23.

Schwefel, 750 mm. 443°.

10	0·4681	0·5624	0·4778	0·347
15	„	0·6711	0·6573	0·385
20	„	0·4635	0·5779	0·379
25	„	0·5794	0·7058	0·388
				Mittel 0·375

Tabelle 24.

Schwefel, 580 mm. 427°.

15	0·4681	0·6643	0·4529	0·167
30	„	0·4918	0·5288	0·177
45	„	0·6166	0·6890	0·180
60	„	0·6246	0·7362	0·163
				Mittel 0·172

Tabelle 25.

Schwefel, 443 mm. 410°.

40	0·4564	0·8610	0·5499	0·0673
160	„	0·4503	0·6131	0·0645
				Mittel 0·0659

Tabelle 26.

Schwefel, 337 mm. 393°.

120	0·4681	0·2797	0·3239	0·0394
120	„	0·3703	0·4061	0·0392
60	„	0·5492	0·3561	0·0358
30	„	0·9865	0·3534	0·0378
30	„	1·223	0·4019	0·0336
122	0·9086	0·2101	0·3599	0·0416
45	„	0·4608	0·4405	0·0370
30	„	0·6039	0·4448	0·0390
15	„	1·389	0·5190	0·0358
15	„	2·241	0·8076	0·0393
				Mittel 0·0379

t	a	b	x	k_1
		Tabelle 27.		
		Schwefel, 240 mm. 374°.		
180	0·4681	0·6054	0·4808	0·0176
360	0·4564	0·6389	0·5813	0·0127
540	0·4564	1·082	0·7943	0·0101
720	0·4564	0·3835	0·5426	0·0158
				Mittel 0·0140
		Tabelle 28.		
		Quecksilber, 356°.		
360	0·4681	0·4708	0·3329	0·00705
720	„	0·4500	0·4898	0·00709
1080	„	0·5097	0·6075	0·00659
1440	„	0·5494	0·6831	0·00632
				Mittel 0·00676
		Tabelle 29.		
		Metallbad, 326°.		
720	0·4681	0·3625	0·1126	0·00132
1440	„	0·5991	0·3399	0·00180
2160	„	0·5348	0·3908	0·00120
2880	„	0·7394	0·5914	0·00152
				Mittel 0·00146
		Tabelle 30.		
		Metallbad, 302°.		
1500	0·4681	1·924	0·3627	0·000357
3000	„	2·076	0·6500	0·000334
4500	„	2·014	0·6972	0·000340
6000	„	2·065	0·8048	0·000371
				Mittel 0·000353
		Tabelle 31.		
		Metallbad, 283°.		
2880	0·9086	2·756	0·7263	0·000138
5760	„	2·151	0·8545	0·000116
8640	„	2·212	1·141	0·000122
11520	„	2·263	1·248	0·000108
				Mittel 0·000119

Vergleich der drei Reihen.

In der letzten Tabelle endlich habe ich die so ermittelten Zahlen für die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit mit denen zusammengestellt, welche sich nach den oben abgeleiteten Gesichtspunkten aus

Gleichgewichtskonstante und Zersetzungsgeschwindigkeit ergeben. Durch Subtraktion der Grössen A/R, B/R, C/R und Konst. von a, b, c und konst. in den Formeln für $\ln K$ und $\ln k$ müssen sich die entsprechenden Grössen a_1, b_1, c_1 und konst._1 für die Bildungsgeschwindigkeit ergeben.

Es war

$$\ln K = -\frac{90{\cdot}48}{T} - 1{\cdot}5959 \ln T + 0{\cdot}0055454\, T + 2{\cdot}6981$$

und $$\ln k = -\frac{21922{\cdot}5}{T} - 14{\cdot}468 \ln T + 0{\cdot}023055\, T + 104{\cdot}185,$$

also $$\ln k_1 = -\frac{21832}{T} - 12{\cdot}872 \ln T + 0{\cdot}01751\, T + 101{\cdot}487,$$

und nach dieser Formel wurden die Werte unter „k_1 berechnet“ ermittelt.

Ihre Übereinstimmung mit den unter „k_1 gefunden“ stehenden Zahlen hält sich bis etwa 356° hinab völlig innerhalb der Versuchsfehler; bei den tieferen Temperaturen werden die Abweichungen grösser und betragen schliesslich 35% des gefundenen Wertes. Ich glaube aber trotzdem, in der Tabelle 32 eine Bestätigung für die Richtigkeit der gemachten Ableitungen sehen zu sollen, da diese Abweichungen durch Summierung von Fehlern[1]) bei den drei Beobachtungsreihen wohl erklärbar erscheinen, vielleicht auch im Hinblick auf die aus praktischen Gründen bei den Bildungsversuchen gewählten hohen Jodkonzentrationen in den niedrigsten Wärmegraden, wo man den Joddampf kaum noch als hinreichend ideales Gas ansehen darf.

In die letzte Kolumne der Tabelle 32 habe ich noch die Grösse k/K, die gefundene Zersetzungskonstante durch die Gleichgewichtskonstante, gesetzt, welche natürlich nach der Definition der letzteren gleich der gefundenen Bildungskonstante sein muss[2]). Die Übereinstimmung ist ganz ähnlich wie bei den anderen beiden Reihen.

---

[1]) speziell möglicherweise eine Unsicherheit in der Temperaturmessung, worauf ich im 6. Kapitel zurückkommen werde.

[2]) Dass diese Beziehung zwischen den drei Konstanten beim Jodwasserstoff besteht, habe ich für 443° schon in meiner ersten Arbeit über dieses Thema nachgewiesen — diese Zeitschr. **13**, 104. 111 (1894) — und wenn auch über die anzuwendende Geschwindigkeitsgleichung einige Unklarheit herrschte, so war dies Resultat doch einwandsfrei wiedergegeben für beide in Betracht gezogenen Gleichungen. Ich möchte dies hervorheben, da Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2², 258 eine in seinem Laboratorium von Knoblauch ausgeführte Arbeit über Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit der Ester — diese Zeitschr. **22**, 268 (1897) — als das erste praktische Beispiel dieser Beziehung hinstellt.

Tabelle 32.

t	T	k_1 gefunden	k_1 berechnet	k/K
508	781	3·58	4·37	4·21
443	716	0·375	0·346	0·337
427	700	0·172	0·170	0·164
410	683	0·0659	0·0801	0·0784
393	666	0·0379	0·0393	0·0350
374	647	0·0140	0·0145	0·0146
356	629	0·00676	0·00577	0·00546
326	599	0·00146	0·00113	—
302	575	0·000353	0·000273	0·000239
283	556	0·000119	0·0000826	0·0000796

$$\ln k_1 = -\frac{21832}{T} - 12{\cdot}872 \ln T + 0{\cdot}01751\, T + 101{\cdot}487.$$

Das Ergebnis der in den vorstehenden Abschnitten wiedergegebenen Versuche geht also dahin, dass die Beziehungen, welche nach der Theorie zwischen dem Temperaturverlauf des Gleichgewichts und der Geschwindigkeitskonstanten der beiden inversen Reaktionen zu erwarten sind, sich beim Jodwasserstoff in recht weitem Umfange und mit einer Genauigkeit, wie sie der Schwierigkeit der Versuche entspricht, durch das Experiment bestätigen werden.

Damit wäre der Zweck, zu dem diese Arbeit unternommen wurde, erfüllt; ich möchte indes an die mitgeteilten Tabellen noch einige Bemerkungen knüpfen, die sich auf den Vergleich der in ihnen enthaltenen Daten mit anderweit ermittelten Grössen beziehen.

Die berechnete Wärmetönung im Vergleich mit der thermochemisch gefundenen.

Tabelle 11 enthält die aus meinen Gleichgewichtsbestimmungen ermittelten Werte für die bei der Bildung von Jodwasserstoff auftretende Wärmetönung, welche, da das Gleichgewicht mit steigender Temperatur nach der Seite der freien Elemente hin verschiebt, ein positives Vorzeichen hat. In den hier untersuchten Wärmegraden ist demnach die Bildung von Jodwasserstoff exotherm, während sie bei Zimmertemperatur nach den Messungen von Thomson Wärme verbraucht.

Dieser Gegensatz war schon bei Lemoines[1]), schärfer noch bei meinen ersten Versuchen[2]) über die Zersetzung von Jodwasserstoff hervorgetreten, und ich hatte damals geglaubt, bei etwa 300° das aus

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) **12**, 145 (1877).

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 96 (1894).

beiden Thatsachen sich notwendig ergebende Minimum der Dissociation finden zu sollen. Nun, die neuen Versuche lassen leider erkennen, dass ein solches Minimum in diesen Wärmegraden keineswegs auftritt, und sie lassen sich daher mit den thermochemischen Ergebnissen nicht vereinigen, wenn man nicht das Vorhandensein von recht erheblichen Versuchsfehlern annehmen will.

Die von mir berechneten Wärmetönungen betragen + 4444 cal. bei 510° bis + 1886 cal. bei 290°. Sie beziehen sich indes auf den Umsatz:

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ,$$

also auf 2×127·5 g Jodwasserstoff, während die thermochemischen nur die Bildung einer g-Molekel des Gases wiedergeben. Zum Vergleich wären daher meine Zahlen zu halbieren und eine gleichzeitige Extrapolation auf Zimmertemperatur auszuführen. Dieselbe ergiebt:

$$\left(\frac{q}{2}\right)_{20^0} = +\,96 \text{ cal.},$$

während Thomson[1]) fand:

$$H + J_{\text{fest}} = HJ - 6100 \text{ cal.}$$

Letztere Zahl bezieht sich allerdings auf festes Jod, während die meinige für Joddampf gilt. Die Schmelzwärme von 126·5 g Jod beträgt nach Fabre[2]) 1500 cal., die Verdampfungswärme 3040 cal.; nach Abzug derselben bleibt:

$$H + J_{\text{Gas}} = HJ - 1560 \text{ cal.},$$

also immer noch ein beträchtlicher negativer Wert, und somit eine recht erhebliche Abweichung von den oben berechneten + 96 cal.

Immerhin ist diese Differenz keine ungeheuerliche; die mässige Genauigkeit der kalorimetrischen Messungen einerseits, die gerade hier noch sehr verliert durch die Thatsache, dass nicht weniger als acht[3]) Bestimmungen mit all ihren Versuchsfehlern zur Ermittelung der −1560 cal. addiert werden mussten, und auf der anderen Seite die Unsicherheit, die in der weiten Extrapolation über 260° bei meiner Berechnung enthalten ist, lassen es wohl verständlich erscheinen, wenn im vorliegenden Falle nicht die gute Übereinstimmung erreicht wird, welche z. B. bei der Dissociation des Stickstoffperoxyds, der Verdampfung des Wassers und anderen Erscheinungen[4]) zwischen der aus Gleichgewichtsbestimmungen berechneten und der thermochemisch gefundenen Wärmetönung

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 114.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 113.

[3]) Sechs chemische und die von Schmelz- und Verdampfungswärme: Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 77.

[4]) Z. B. Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) 597 ff.

beobachtet wurde, und ich glaube daher dem hier auftretenden, doch immerhin mässigen Unterschied kein grosses Gewicht beilegen zu sollen.

Vergleich der beobachteten Geschwindigkeitszunahme mit der bei anderen Reaktionen.

Wenden wir uns dagegen noch einen Augenblick zum Vergleich der hier beobachteten Temperaturbeschleunigung der Geschwindigkeiten mit denen, die bei anderen Reaktionen gefunden wurden, so zeigt sich auch hier völlig das gewohnte Bild. Die Steigerung der Geschwindigkeit durch Temperaturzunahme ist eine ganz ungeheuere: von 283° bis 508° gelangt die Konstante der Zersetzung auf ihren 100000fachen Wert, die der Bildung auf etwa den 50000fachen.

Um einen eingehenden Vergleich mit der Geschwindigkeitszunahme bei anderen Reaktionen zu ermöglichen, die fast alle auf 10° Temperaturerhöhung eine Verdoppelung bis Verdreifachung[1]) erkennen liessen, habe ich für die Temperaturpaare 500—510°, 400—410°, 300—310° die Zersetzungskonstanten berechnet und jedesmal das Verhältnis der beiden ermittelt, wodurch die folgende kleine Tabelle entstand — die Bildungsgeschwindigkeiten zeigen natürlich ein ganz analoges Bild —:

Tabelle 33.

t	*k*	*n*
510°	0·117	1·534
500	0·0765	
410	0·00138	1·644
400	0·000838	
310	$0{\cdot}549 \times 10^{-5}$	1·887
300	$0{\cdot}291 \times 10^{-5}$	

Das Verhältnis *n* ergiebt daher ganz den üblichen Wert, etwas kleiner als bei den anderen Reaktionen, die bei Zimmertemperatur untersucht worden sind, ganz wie das auch von Kooij[2]) beim Phosphorwasserstoff gefunden war, und meine Beobachtungen am Jodwasserstoff passen somit vollständig in das Bild, das der Temperaturverlauf aller bisher untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten bietet.

---

[1]) Z. B. van't Hoff, Vorlesungen I, 224.

[2]) Diese Zeitschr. 12, 155 (1893).

Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. III.

Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen.

Von

Max Bodenstein.

Von den drei Reaktionen, der Bildung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff und der Vereinigung der beiden Knallgase, die, wie ich im ersten Teile dieser Mitteilungen ausführte, zur Auffindung der „falschen Gleichgewichte" geführt hatten, war die Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff am wenigsten eingehend untersucht worden. Sie ist aber auch gleichzeitig die Reaktion, bei deren Studium die geringsten experimentellen Schwierigkeiten zu erwarten waren; ich habe daher diesen Vorgang, die beim Jodwasserstoff benutzte Versuchsanordnung direkt auf denselben übertragend, zuerst einer erneuten Prüfung unterworfen und will daher die Ergebnisse derselben, die zugleich die einfachsten sind von den drei untersuchten Fällen, auch hier an erster Stelle darlegen.

Vorfragen und Versuchsanordnung.

Pélabon hatte bereits die Frage aufgeworfen, ob die Schwefelwasserstoffbildung eine umkehrbare Reaktion sei, und dieselbe für die Temperaturen unter 350° verneint. Diesbezügliche von mir angestellte Versuche bestätigten seinen Befund. Schwefelwasserstoff, der aus reinem Schwefelzink und luftfreier Salzsäure unter gelindem Erwärmen entwickelt und in die schon beim Jodwasserstoff benutzten Kugeln übergeführt worden war, wurde im Dampf von Quecksilber, Schwefel und Schwefelphosphor längere Zeit erhitzt. Die Analyse ergab für Kugeln, die in den letzteren beiden Siedemitteln acht bis zwölf Stunden gekocht worden waren, eine Zersetzung von 0·5 bis 0·8 % [1]), während im Quecksilberdampf trotz einmonatiger Einwirkung der hohen Temperatur nur 0·3 % des Gases zerfielen, also eine praktisch ganz unmerkliche Menge.

---

[1]) Diesen Zahlen kann indes eine Bedeutung nicht zugesprochen werden: die Reaktionen gehen, wie ich nachher fand, über 400° zu schnell, als dass die Methode der plötzlichen Abkühlung für die Analyse verwendbar wäre.



Die Analyse bei diesen Versuchen erstreckte sich gleichzeitig auf die Feststellung, ob eine irgend erhebliche Menge des Gases vom Glas absorbiert würde, eine Frage, die für die später zu wählende analytische Methode von Wichtigkeit war.

Das geschah in folgender Weise: Der weite Teil der „Kugel" wurde mit einem Wassermantel umgeben zur Konstanthaltung und Messung der Temperatur; dann wurde die Kugel unter Quecksilber geöffnet, nach Ausgleich von Druck und Temperatur durch ein an einem geeignet gebogenen Eisenstab befindliches Gummiplättchen unten verschlossen und aus dem Quecksilber in luftfreie Kalilauge gehoben. Hier floss das Quecksilber aus, die Kalilauge drang ein und liess, den Schwefelwasserstoff absorbierend, nur den freien Wasserstoff als Gasblase zurück, Es wurden nun folgende Wägungen ausgeführt:

I. Das eingedrungene Quecksilber: q.
II. Die Kugel in teilweise gefülltem Zustande: a.
III. Die Kugel ganz voll Kalilauge: b.
VI. Die Kugel leer: c und
V. Die Kugel voll Wasser: d.

Das Gesamtvolum des vorhandenen Gases ergiebt sich zu:

$$[H_2S + H_2]_a = \left[d - c - \frac{q}{13{\cdot}59}\right] \cdot \frac{b_a}{760\,(1 + a t_a)},$$

wo b_a und t_a die bei der Analyse herrschenden Daten von Temperatur und Barometer bedeuten.

Das eingeführte Gasvolum dagegen ist:

$$[H_2S + H_2]_f = \frac{(d-c)\,.\,b_f}{760\,.\,(1 + a t_f)},$$

wo die Grössen mit dem Index f sich auf die Füllungsbedingungen beziehen.

Beide Gasquanten müssten an sich gleich sein. Indes nimmt auch das schwer schmelzbare Bombenglas, das ich verwendete, bei langer Einwirkung etwas von den erhitzten Gasen auf, so dass die Differenz $(H_2S + H_2)_f - (H_2S + H_2)_a$ messbare Werte annimmt; immerhin bleibt sie recht klein. 1 % des Gesamtgases war das erreichte Maximum.

Die Wägungen II, III und IV ergeben natürlich, selbstverständlich unter Reduktion der Messungen auf 0° und 760 mm und eventuell unter Berücksichtigung des erwähnten Gasverlustes, das Verhältnis von

$$\frac{H_2}{H_2S + H_2}\, z = x = \frac{b-a}{b-c}.$$

Diese analytische Methode würde nun allerdings ein Muster von Umständlichkeit sein, wenn man bei jedem Versuch alle die erwähnten Operationen ausführen müsste. Das ist aber bei der Kleinheit der auftretenden Gasverluste und der verhältnismässig grossen Regelmässigkeit, die sie zeigen, ganz unnötig; es genügt, diese Bestimmung an einigen Versuchen vorzunehmen, und die anderen dann mit der so ermittelten kleinen Korrekturgrösse zu multiplizieren.

Aber selbst diese Vorsicht erwies sich beim Schwefelwasserstoff als unnötig, und ich habe daher die obige Methode, die ich hier zuerst anwandte, nur deshalb beschrieben, weil ihre Benutzung später beim Selenwasserstoff in der That durchaus erforderlich war, und ich sie anderenfalls eben dort hätte bringen müssen. Ich konnte nämlich gleich bei meinen ersten Versuchen feststellen, dass meine Vermutung, Pélabons „falsche Gleichgewichte" seien unbewusste Geschwindigkeitsmessungen, sich vollständig bestätigte. Die Schwefelwasserstoffbildung aus den Elementen verläuft bei jenen Temperaturen vollständig bis zum Aufbrauch der reagierenden Elemente[1]). Ist dies aber der Fall, so ist eine weitere Verfolgung des Vorgangs nur ein Studium der Geschwindigkeit, mit welcher der Wasserstoff verschwindet, und es ist daher ganz gleichgültig, ob der gebildete Schwefelwasserstoff nur von der zur Analyse verwendeten Kalilauge oder schon während der Reaktion von den Glaswänden, oder von reichlich vorhandenem flüssigem Schwefel absorbiert wird, auf dessen Ausschluss Pélabon grosses Gewicht legte.

Nach diesen durch Vorversuche gemachten Feststellungen war die Ausführung der eigentlichen Versuche eine verhältnismässig einfache. Röhrchen aus „Bombenglas" von etwa 20 ccm Inhalt gingen einerseits in eine Kapillare, andererseits in einen engen Rohransatz aus, durch den der Schwefel in groben Stückchen eingeführt wurde. Eine grössere Anzahl (30—50) Röhrchen wurden dann vom Glasbläser zusammengesetzt, evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt. Letzterer wurde aus Aluminiumamalgam und Wasser entwickelt — eine äusserst bequeme Methode wegen der Gleichmässigkeit des erzeugten Stromes und der weitgehenden Möglichkeit, seine Geschwindigkeit durch Temperaturänderungen zu variieren. Der Wasserstoff wurde, aus reinstem Aluminium und luft-

---

[1]) Zu dem gleichen Ergebnisse gelangt eine von D. Konowaloff kurz nach dem Abschluss meiner bezüglichen Versuche veröffentlichte Arbeit: Centralblatt **2**, 657 (1898) nach Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **30**, 371.

Herr Professor Konowaloff war so liebenswürdig, mir auf meine Anfrage mitzuteilen, dass er von weiteren Arbeiten in dieser Richtung absähe, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen möchte.

freiem Wasser entwickelt, nur noch mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Und ebenso wurde der Schwefel — puriss. kryst. von Dr. H. König in Leipzig —, der ohne irgend wägbaren Rückstand flüchtig war, zur Verwendung nur insofern gereinigt, als er nach dem Evakuieren des Apparates in den Kugeln geschmolzen wurde, um die recht erheblichen Einschlüsse des Krystallisationsmittels zu entfernen, die sich sogar beim blossen Zerreiben des Schwefels im Mörser deutlich durch den Geruch verrieten. Seine Menge wurde so gewählt, dass er nicht völlig bei der Versuchstemperatur in dem zur Verfügung stehenden Raume verdampfen konnte, also der Dampf immer gesättigt war. Ein grosser Überschuss wurde aus dem praktischen Grunde vermieden, weil er nach Beendigung des Versuches in festem Zustande die Kapillaren verstopfte und hier erst geschmolzen und hinausgeschleudert werden musste, was bei grösseren Mengen recht lästig war.

Geschwindigkeit der Vereinigung von Wasserstoff mit gesättigtem Schwefeldampf.

So vorbereitete Kugeln wurden im Quecksilberdampf auf 356° und in Thermostaten auf 310°, 283° und 234° erhitzt, um dann in der oben angegebenen Weise durch Auswägen mit Kalilauge analysiert zu werden. Schon die ersten so erhaltenen Zahlen deuteten auf einen regelmässigen Gang der Vereinigung der Elemente, und die Gesamtheit der in den untenstehenden Tabellen gegebenen Daten dürfte zeigen, dass die Schwefelwasserstoffbildung unter den gewählten Bedingungen in der That ein gutes Beispiel einer regelmässig verlaufenden Gasreaktion darstellt.

Die Berechnung der Versuche stützt sich auf folgende Überlegung:

Die Geschwindigkeit der Reaktion sei abhängig von irgend einer Potenz der Wasserstoffkonzentration und irgend einer von der des Schwefels; also:

$$\frac{dx}{dt} = k \, . \, c_{H_2}^m \times c_S^n,$$

nun ändert sich beim Versuch aber nur die Konzentration des Wasserstoffs; der verbrauchte Schwefeldampf wird durch Verdampfung aus dem flüssigen Überschuss ersetzt, und ist daher seine Menge konstant; es wird deshalb:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \, . \, c_{H_2}^m .$$

Was die Potenz der Wasserstoffkonzentration anlangt, so erwies sich die einfachste Annahme als zutreffend, $m = 1$. Also:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 . (a - x),$$

wenn a die anfängliche Konzentration des Wasserstoffs bedeutet, oder integriert:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x}.$$

Vorausgesetzt bei dieser Ableitung ist natürlich einmal, dass die Reaktion zwischen Wasserstoff und Schwefeldampf — nicht der flüssigen Substanz — stattfindet, und andererseits, dass der Schwefeldampf prompt genug nachverdampft, um seine Konzentration in der Dampfphase konstant setzen zu können. Die Erfüllung der ersteren ist an sich plausibel, sie wird indes noch durch die später mitzuteilenden Versuche mit variabler Schwefelkonzentration durchaus bestätigt. Praktische Schwierigkeiten bot anfangs die Erfüllung der zweiten Voraussetzung; doch liessen sich dieselben vermeiden, wenn die Kugeln mit dem kapillaren Ende nach unten erhitzt wurden und der Schwefel vor dem Versuch durch Verspritzen in möglichst kleinen Tropfen über die innere Gefässwand verteilt wurde, wo er dann, zumal im Gebiete seiner hohen Viskosität (283°, 310°), schön ausgebreitet bis zum Schluss der Versuche hängen blieb.

In den untenstehenden Tabellen, die die erwähnten Versuche enthalten, findet sich:

in der Überschrift: die anfängliche Konzentration des Wasserstoffs,
unter t: die Zeit der Erhitzung,
unter x: die Konzentration des gebildeten Schwefelwasserstoffs,
unter k_1: die nach obiger Formel — mit Briggschen Logarithmen — berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Die Konzentrationen sind ausgedrückt in Bruchteilen der Normalkonzentration, bei welcher die Gase unter 0° 760 mm Druck ausüben würden.

Tabelle 1.

356°. $H = 0.9557$.

t Minuten	x	k_1
60	0·2983	0·00271
60	0·3084	0·00282
120	0·4738	0·00248
120	0·5550	0·00315
180	0·6642	0·00287
180	0·6976	0·00318
240	0·7384	0·00268
300	0·7914	0·00255
360	0·8196	0·00244
420	0·9085	0·00311
		Mittel 0·00280

Tabelle 2.

310°. $H = 0{\cdot}9557$.

t Stunden	t Minuten	x	k_1
12	720	0·1680	0·000117
24	1440	0·3049	0·000116
36	2160	0·4145	0·000114
48	2880	0·5258	0·000123
72	4320	0·6610	0·000118
96	5760	0·7572	0·000118
120	7200	0·8289	0·000122
144	8640	0·8494	0·000121
168	10080	0·9012	0·000123
		Mittel	0·000118

$H = 0{\cdot}1820$.

24	1440	0·0628	0·000127
48	2880	0·1158	0·000152
72	4320	0·1303	0·000127
96	5760	0·1484	0·000127
120	7200	0·1584	0·000123
144	8640	0·1594	0·000105
		Mittel	0·000127

Tabelle 3.

283°. $H = 0{\cdot}9461$.

t Tage	t Minuten	x	k_1
2	2880	0·1858	0·0000330
4	5760	0·3693	0·0000348
6	8640	0·4215	0·0000296
8	11520	0·5367	0·0000316
10	14400	0·6012	0·0000297
12	17280	0·7168	0·0000356
14	20160	0·7674	0·0000359
		Mittel	0·0000329

Tabelle 4.

234°. $H = 0{\cdot}9461$.

24	34560	0·1111	0·0000015
30	43200	0·1852	0·0000022
44	63360	0·2118	0·0000017
		Mittel	0·0000018

Die Tabellen zeigen, dass der untersuchte Vorgang den gemachten Annahmen entspricht. Die Werte von k_1 sind für jede Temperatur in der That konstant, zumal dort, wo durch die Zähflüssigkeit des Schwefels eine grosse Oberfläche desselben und prompte Verdampfung gewähr-

leistet sind. Eine Änderung der anfänglichen Wasserstoffkonzentration lässt die Geschwindigkeit ungeändert (Tabelle 2), wie es die verwendete Gleichung der ersten Ordnung verlangt. Es verläuft also die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Wasserstoff und überschüssigem Schwefel vollständig bis zum Aufbrauch des Wasserstoffs, und zwar mit einer Regelmässigkeit, wie man sie bei Gasreaktionen, zumal in heterogenen Systemen, selten zu beobachten Gelegenheit hat.

Die von Pélabon als Grenzen der Schwefelwasserstoffbildung mitgeteilten Zahlen[1]) sind daher nichts weiter als willkürlich herausgegriffene Punkte einer im Gange befindlichen Reaktion, und die an dieselben im Sinne der Theorie der falschen Gleichgewichte geknüpften Berechnungen von Duhem[2]) verlieren damit ihren experimentellen Boden.

Geschwindigkeit der Vereinigung von Wasserstoff mit beschränkten Schwefelmengen.

Wurde nun bei den vorstehenden Versuchen nur die Konzentration des Wasserstoffs geändert, während die des Schwefels konstant blieb, so interessierte es mich weiter, auch Änderungen der letzteren zu untersuchen. Es liessen sich hier ungewöhnliche Ergebnisse voraussehen.

Denn der Schwefel ist bekanntlich zu recht hochmolekularen Atomaggregaten vereinigt, deren Grösse allerdings nicht gerade bei meinen Versuchstemperaturen, wohl aber ober- und unterhalb derselben von zahlreichen Forschern bestimmt worden ist; so fand u. a. Beckmann[3]) bei 47° das Molekulargewicht 245—314 ($S_8 = 256$); Hertz[4]) bei 214° 262—279 ($S_8 = 256$); endlich Biltz[5]) von 468—518°, bez. den Molekeln $S_{7.07} — S_{6.35}$ entsprechende Dampfdichten.

Es entspricht daher bei 232—356° die Dichte des Schwefeldampfs jedenfalls sehr nahe der Formel S_8, und wenn wir den Schwefel in dieser Form in die chemische Gleichung einführen, so erhalten wir:

$$8H_2 + S_8 = 8H_2S,$$

oder:

$$\frac{dx}{dt} = k.C_{H_2}^8.C_{S_8},$$

1) Die übrigens, als Geschwindigkeitsmessungen betrachtet, mit den von mir beobachteten annähernd übereinstimmen.

2) Referat: Diese Zeitschr. 24, 181 (1896) nach einem mir unzugänglichen Original.

3) Siedemethode in Schwefelkohlenstoff: Diese Zeitschr. 5, 80.

4) Siedemethode in Naphtalin: Diese Zeitschr. 6, 358.

5) Dampfdichte nach Dumas: Diese Zeitschr. 2, 940.

eine Gleichung, die für die Änderung der Wasserstoffkonzentration bei konstanter Schwefelmenge von der achten Ordnung sein müsste, während die beobachtete eine solche des ersten Grades darstellt.

Dieser letztere Umstand würde umgekehrt schliessen lassen, dass der Umsatz nach $H_2 + S = H_2S$ erfolge, dass mithin der Schwefel in Form von Atomen reagiere; ihre Menge liesse sich aus der der S_8-Moleküle nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen:

$$C_{S_8} = m . C_S^8, \text{ also } C_S = n . \sqrt[8]{C_{S_8}},$$

was, in die Geschwindigkeitsgleichung eingeführt, dieser die Form geben würde:

$$\frac{dx}{dt} = k\,n . C_{H_2} . C_{S_8}^{1/8}.$$

Dass die Wahrscheinlichkeit, die eine solche Gleichung für sich haben würde, gerade gross wäre, kann nach dem, was über Reaktionsgeschwindigkeiten bekannt ist, nicht eben behauptet werden. Indes ist das Vorkommen einer Wurzel überhaupt, als des Ausdrucks dafür, dass ein Körper in Form abdissociierter Atome in Wirksamkeit tritt, bereits von Ewan[1]) für den Sauerstoff bei der langsamen Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd beobachtet worden.

Somit waren interessante Verhältnisse bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus beschränkten Mengen der Elemente vorauszusehen; es erhob sich nun die praktische Frage, ob bei dem doch schon recht geringen Dampfdruck, den der Schwefel bei den in Frage kommenden Temperaturen noch besitzt, möglich sein würde, eine hinlänglich genau bestimmbare Schwefelmenge in meinen Kugeln zu verdampfen. Die Frage konnte glücklicherweise, wenigstens für 356°, bejaht werden. Der Dampfdruck des Schwefels beträgt bei dieser Temperatur, wie eine kleine Extrapolation aus den von Ramsay und Young[2]) ermittelten Daten ergiebt, etwa 140 mm; seine Dampfdichte S_8, zum mindesten jedenfalls S_6; es sind daher in 22·35 Litern gesättigten Dampfes mindestens vorhanden:

$$\frac{32.6.140}{(1 + 356\,\alpha).760} = 15{\cdot}3 \text{ g Schwefel.}$$

Die für diese Versuche verfügbaren, aus besonders weiten Schottschen Bombenröhren geformten grösseren „Kugeln" hielten etwa 70 ccm, so dass sie bei 356° zum mindesten 48 mg Schwefel aufzunehmen vermochten, eine Quantität, die auf 1 % genau sehr wohl abgewogen werden konnte.

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 321 (1895).

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 324.

Die Ausführung der Versuche bot also keine prinzipiellen Schwierigkeiten und glich im ganzen der oben beschriebenen; nur war es erforderlich, um alle zur Berechnung nötigen Daten zu erhalten, auch den Inhalt der Kugeln durch Auswägen mit Wasser, bez. durch Ermittelung des spezifischen Gewichts der verwendeten Kalilauge zu bestimmen. Es ergab sich dann:

die anfängliche Konzentration des Wasserstoffs a aus Druck und Temperatur beim Füllen,

die des Schwefels b aus dem Gewicht der eingeführten Substanz und dem vom Dampf eingenommenen Raum — ohne Rücksicht auf kleine Korrekturen, wie Verschwinden des festen Körpers, Ausdehnung des Glases und dergl.,

die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs x endlich durch Reduktion des durch die Analyse bestimmten verschwundenen Wasserstoffquantums auf 0° und 760 mm.

Alle Grössen wurden in Bruchteilen der Normalkonzentration ausgedrückt, und zwar wurde die des Schwefels so berechnet, als ob er in Form von Atomen S vorhanden wäre — eine rein rechnerische Vereinfachung der Gleichung.

Diese zeigte nun glücklicherweise nicht die oben erwähnte achte Wurzel; glücklicherweise: denn trotz der liebenswürdigen Hilfe, die mir Herr Prof. Landsberg lieh, und für die ich ihm zu grossem Danke verpflichtet bin, machte ihre Integration doch grosse Schwierigkeiten. Dagegen ergab sich, dass der Schwefel im wesentlichen mit der Quadratwurzel aus seiner Konzentration in die Reaktionsgleichung eingeht, die damit eine erheblich zugänglichere Form erhielt. Ihre Integration erfolgte folgendermassen:

$$\frac{dx}{dt} = k . C_{H_2} . \sqrt{C_{S_8}},$$

oder wenn die anfängliche Konzentration des Wasserstoffs a, des Schwefels, bezogen auf Molekeln $S_8 = B$ ist:

$$\frac{dx}{dt} = k . (a - x) . \left(B - \frac{x}{8}\right)^{1/2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k \sqrt{1/8} . (a - x) . (b - x)^{1/2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 . (a - x) . (b - x)^{1/2}, \qquad (1)$$

wobei b für $8B$ eingesetzt worden ist, und demnach die anfängliche Schwefelkonzentration darstellt, bezogen auf Atome S, d. h. wenn man

die ganze Masse des Schwefels als aus Atomen S bestehend in Rechnung setzt.

Die Integration liefert drei Gleichungen für k_2, je nachdem $a > b$, $a < b$ oder $a = b$ ist; ich will nur die beiden ersten ableiten, da meine Versuche kein Material für den letzten Fall enthalten.

Die Formel (1) lässt sich schreiben:

$$-2y\frac{dy}{dt} = k_2 . (a - b + y^2) y,$$

wenn man $b - x = y^2$ setzt, also $x = b - y^2$ und $dx = -2y\,dy$. Das liefert:

$$-{}^1/_2\, k_2 t = \int \frac{dy}{y^2 + (a-b)}, \qquad (2)$$

und somit für $a > b$:

$$-{}^1/_2\, k_2 t = \frac{1}{\sqrt{a-b}} \cdot \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{b-x}}{\sqrt{a-b}} + \text{Konst.},$$

und nach Bestimmung der Konst. aus $x = 0$, $t = 0$:

$$k_2 t = \frac{2}{\sqrt{a-b}} \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a-b}} - \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{b-x}}{\sqrt{a-b}} \right)$$

$$k_2 = \frac{2}{t . \sqrt{a-b}} \cdot \operatorname{arc\,tg} \frac{(\sqrt{b} - \sqrt{b-x}) \cdot \sqrt{a-b}}{a - b + \sqrt{b} . \sqrt{b-x}} \qquad \text{(I)}$$

Ist hingegen $b > a$, so schreibe ich die Gleichung (2):

$$-{}^1/_2\, k_2 t = \int \frac{dy}{y^2 - (b-a)}$$

und erhalte:

$$-{}^1/_2\, k_2 t = \frac{1}{2\sqrt{b-a}} \cdot \ln \frac{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}} + \text{Konst.}$$

und schliesslich:

$$k_2 = \frac{1}{t . \sqrt{b-a}} \cdot \ln \frac{(\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}) . (\sqrt{b} - \sqrt{b-a})}{(\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}) . (\sqrt{b} + \sqrt{b-a})} . \qquad \text{(II)}$$

Die nach diesen beiden Gleichungen (I) und (II) berechneten Werte für k_2 finden sich in der letzten Spalte der umstehenden Tabellen 5—8. In der vorletzten habe ich diejenigen aufgeführt, welche sich bei Anwendung des gewöhnlichen Gesetzes für bimolekulare Reaktionen ergeben würden, da dieses dasjenige ist, das nächst dem oben abgeleiteten sich den Versuchen noch am ehesten anschliesst. Der Ausdruck desselben ist bekanntlich:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 . (a - x) . (b - x)$$

Tabelle 5.

$a = 0{\cdot}1820.$

t	b	x	k_3	k_2
60	0·4130	0·0464	0·0126	0·00791
120	0·4216	0·0777	0·0123	0·00757
180	0·4106	0·1016	0·0129	0·00763
60	0·2156	0·0322	0·0161	0·00724
120	0·2103	0·0578	0·0179	0·00773
180	0·2156	0·0775	0·0180	0·00744
60	0·1114	0·0231	0·0230	0·00718
180	0·1094	0·0567	0·0274	0·00750

Tabelle 6.

$a = 0{\cdot}3687.$

t	b	x	k_3	k_2
120	0·4960	0·1594	0·0117	0·00728
180	0·5527	0·2154	0·0116	0·00749
240	0·5325	0·2462	0·0123	0·00747
120	0·2903	0·1181	0·0169	0·00717
180	0·2849	0·1586	0·0167	0·00680
240	0·2703	0·1791	0·0172	0·00695
360	0·1834	0·1717	0·0319	0·00684

Tabelle 7.

$a = 0{\cdot}6348.$

t	b	x	k_3	k_2
120	0·5572	0·2771	0·0123	0·00761
180	0·5267	0·3386	0·0138	0·00753
60	0·4094	0·1450	0·0147	0·00752
120	0·4234	0·2437	0·0147	0·00796
180	0·3601	0·2757	0·0178	0·00735
240	0·3734	0·3183	0·0194	0·00723
60	0·1867	0·0934	0·0195	0·00721
120	0·2106	0·1532	0·0201	0·00668
180	0·2002	0·1842	0·0279	0·00685
240	0·2185	0·2064	0·0250	0·00592

Tabelle 8.

$a = 0{\cdot}9461.$

t	b	x	k_3	k_2
30	0·4011	0·1133	0·0125	0·00728
60	0·4015	0·1974	0·0136	0·00724
90	0·3967	0·2537	0·0143	0·00697
240	0·3999	0·3863	0·0218	0·00677
30	0·2026	0·0607	0·0130	0·00535
60	0·2097	0·1246	0·0176	0·00631
90	0·2005	0·1561	0·0198	0·00615
120	0·1978	0·1720	0·0204	0·00573
20	0·0993	0·0237	0·0146	0·00451
30	0·0933	0·0383	0·0183	0·00400
45	0·1008	0·0577	0·0202	0·00524

und $$k_3 = \frac{1}{t.(a-b)} \cdot \ln \frac{b.(a-x)}{a.(b-x)}$$

Die Buchstaben der Tabellen a, b, x und t haben natürlich die alte Bedeutung.

Es erhellt aus den Tabellen, dass weder die Werte unter k_3 noch die unter k_2 wirkliche Konstanten darstellen; die unter k_3 steigen mit fortschreitender Reaktion, sowie mit dem Abnehmen der anfänglichen Schwefelkonzentration, die unter k_2 zeigen unter den gleichen Umständen eine Abnahme. Indes, wenn auch das Bestehen der letzteren unverkennbar und durchaus nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, so ist dieselbe doch sehr gering, bei den Reihen mit kleinem a sogar so gering, dass die k_2-Werte thatsächlich als konstant bezeichnet werden können.

Im wesentlichen verläuft demnach die Vereinigung von Wasserstoff und Schwefel so, dass der erstere mit der ersten Potenz seiner Konzentration, der letztere mit der Quadratwurzel aus der seinigen in Reaktion tritt, eine Thatsache, die bei der bekannten hohen Dampfdichte des Schwefels sehr überraschend ist. Eine Vorstellung, wie dies Verhalten zu deuten wäre, die auch gleichzeitig die geringe Abnahme der k_2-Werte plausibel erscheinen lassen würde, wäre etwa die folgende.

Durch die Versuche mit unveränderlicher Schwefelkonzentration (Tabelle 1—4), hatte sich ergeben, dass der Wasserstoff als H_2 reagiert, dass also die Reaktionsgleichung ist:

$$H_2 + S = H_2S.$$

Es würde demnach der Schwefel in Form von Atomen in Wirksamkeit treten. Um ihre Konzentration aus der gemessenen Schwefelmenge abzuleiten, benutzen wir das Massenwirkungsgesetz. Nun zerfällt der Schwefel, dessen Dampf bei den fraglichen Temperaturen aus Molekeln S_8 besteht, zunächst in Moleküle S_2, die bekanntlich bei höheren Temperaturen die Gesamtmasse des Schwefeldampfes ausmachen.

Dieser Zerfall wird ausgedrückt durch

$$S_8 \rightleftarrows 4S_2,$$

und es ist nach Eintritt des Gleichgewichts:

$$C_{S_2} = m.\sqrt[4]{C_{S_8}}\ ^{1)}.$$

Die Moleküle S_2 spalten sich weiter — in Mengen freilich, die infolge ihrer Kleinheit einer direkten Messung durchaus unzugänglich sind — in Atome S; wir haben also:

$$S_2 \rightleftarrows 2S,$$

[1]) m, n, v hier und in den folgenden Zeilen wären irgend welche Konstanten.

und nach Eintritt des Gleichgewichts:

$$C_S = n\sqrt[2]{C_{S_2}}.$$

Macht man nun, wie man es in ähnlichen Fällen bisher immer stillschweigend gethan hat, die Voraussetzung, dass diese Dissociationsvorgänge mit einer solchen Geschwindigkeit verlaufen, dass diejenige der Schwefelwasserstoffbildung, d. h. des Verbrauchs der Schwefelatome dagegen unendlich langsam erscheint, so ist in jedem Augenblick innerhalb des Schwefeldampfes Gleichgewicht zwischen den Molekülgattungen S_8, S_2 und S vorhanden. Es würde also die Konzentration der Atome S stets sein:

$$C_S = n\,.\sqrt[2]{C_{S_2}} = m\,.\,n\,.\sqrt[8]{C_{S_8}}$$ [1]).

Damit wäre es völlig unverständlich, wie der Schwefel mit der Quadratwurzel nicht mit der achten Wurzel aus seiner Konzentration in die Reaktionsgleichung eingehen sollte.

Nimmt man dagegen an, dass auch die Dissociationsvorgänge der Schwefelmoleküle mit einer messbaren Geschwindigkeit verlaufen, so würde die Reaktion der Schwefelwasserstoffbildung in folgende drei Teilvorgänge zu zerlegen sein:

I. $S_8 \rightleftarrows 4S_2$,

II. $S_2 \rightleftarrows 2S$,

III. $H_2 + S = H_2S$.

Schreibt man nun dem Vorgang I. eine Geschwindigkeit zu, welche gegen die der beiden anderen eine verschwindend geringe ist, dem zweiten eine solche, die gegen die von III. fast — nicht völlig — unendlich gross erscheint, und dem dritten eine, deren Messung experimentell ausführbar ist, so kommt man zu dem Resultate, welches die Versuche ergeben haben: die durch I. gebildete geringe Menge S_2-Moleküle wird im Moment ihres Entstehens durch die schnell verlaufende Reaktion II. verbraucht. Die äusserst kleine Konzentration von S_2 wird also in jedem Moment proportional sein der Konzentration von S_8, und eine Umkehrung der Reaktion I. kann nicht stattfinden, da die S_2-Molekeln immer gleich anderweit — zur Bildung von S-Atomen — verbraucht werden.

Es ist also die geringe Konzentration der Moleküle S_2 in jedem Augenblick proportional der von S_8, nicht deren vierter Wurzel; ver-

---

[1]) Beachtet man, dass S_8 sicherlich zunächst zerfällt nach $S_8 \rightleftarrows S_2 + S_6$, so erhält man $C_{S_2} = o\sqrt[2]{C_{S_8}}$; $C_S = q\sqrt[4]{C_{S_8}}$, also keine wesentlich andere Beziehung.

läuft nun ihr Zerfall in S-Atome und ihre Rückbildung aus denselben mit einer gegen die Schwefelwasserstoffbildung unendlichen Geschwindigkeit, so ergiebt sich die Konzentration der S-Atome aus der der S_2-Molekeln nach dem Massenwirkungsgesetz zu:

$$C_S = n\sqrt[2]{C_{S_2}},$$

und da die letztere unter den oben gemachten Voraussetzungen der der S_8-Moleküle direkt proportional ist, so ist:

$$C_S = v\sqrt[2]{C_{S_8}}.$$

Sonach würde die Vereinigung von Wasserstoff und Schwefel erfolgen nach:

$$\frac{dx}{dt} = K.v.(a-x).\left(B - \frac{x}{8}\right)^{1/2},$$

nach der Gleichung, deren im wesentlichen befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchen aus Tabelle 5—8 hervorgeht ($Kv.\sqrt{1/8} = k_2$).

Bei exakter Erfüllung der gemachten Voraussetzungen wäre also ein vollständiger Anschluss der Formel an die Versuchsresultate zu erwarten gewesen. Die geringen Abweichungen würden sich darauf zurückführen lassen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion $S_2 \rightleftarrows 2S$ nicht völlig unendlich gross ist gegen die von $H_2 + S = H_2S$. Es wird denn unter Umständen die erstere nicht soviel S-Atome liefern, als nötig sind, um ihre Menge jederzeit nach dem Massenwirkungsgesetz der Quadratwurzel aus der S_2-Konzentration proportional setzen zu können; es werden vielmehr mehr S-Atome durch die Schwefelwasserstoffbildung verbraucht, als in jedem Moment durch den Zerfall der S_2-Molekeln nachgeliefert werden. Daher wird die Schwefelwasserstoffbildung langsamer vor sich gehen, als der Reaktionsgleichung entspricht, die berechneten „Konstanten" werden fallen.

Letzteres wird eintreten, sobald die Schwefelwasserstoffbildung besonders schnell stattfindet, oder die Nachbildung der Schwefelatome besonders langsam, mithin erstens bei besonders grossen anfänglichen Wasserstoffkonzentrationen und zweitens bei besonders geringen anfänglichen Schwefelmengen.

Es erscheinen in Übereinstimmung hiermit in Tab. 5 ($a = 0{\cdot}1820$) die k_2-Werte völlig konstant; in Tab. 6 ($a = 0{\cdot}3687$) kaum merklich abnehmend bei geringerem b. Auch in Tab. 7 ($a = 0{\cdot}6348$) ist der Abfall der k_2 erst beim letzten Versuch erheblich, wo die lange Versuchsdauer die Schwefelkonzentration stark, die des Wasserstoffs seiner grösseren absoluten Menge wegen viel weniger verringert hat. In der

letzten Tabelle endlich ($a = 0{\cdot}9461$) zeigen nur noch die ersten Versuche, mit grossem b und kurzer Dauer der Erhitzung, den k_2-Wert der übrigen Reihen, während später die „Konstanten“ stark zurückgehen, und zwar immer nach Massgabe der Kleinheit der Schwefelkonzentration.

Den gemachten Beobachtungen schliesst sich demnach dieser Deutungsversuch recht befriedigend an, und irgendwelche theoretischen Bedenken dürften gegen denselben auch kaum geltend gemacht werden, so gezwungen vielleicht die gemachten Annahmen zunächst erscheinen: die Möglichkeit der Existenz der Molekeln S_2 schon bei 356° und sogar der Atome S dürfte, da ja nur äusserst geringe Mengen derselben nötig sein würden, kaum ernstlich in Frage gezogen werden. Ebensowenig bietet die Annahme, dass Dissociationsvorgänge mit unter Umständen recht geringer Geschwindigkeit verlaufen, irgend etwas Ungewöhnliches, höchstens insofern, als es gebräuchlich ist, speziell solche Vorgänge, die schnell verlaufen, z. B. $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$ als Dissociationserscheinungen, andere ganz analoge mit messbarer Geschwindigkeit, z. B. $2HJ = H_2 + J_2$, nicht als solche zu bezeichnen. Ja, ich möchte hervorheben, dass gerade im vorliegenden Falle, beim Schwefel, Ostwald[1]) die Frage aufgeworfen hat, ob man in der That berechtigt ist, in den unmittelbar nach Verdampfung der Substanz gefundenen Dampfdichtewerten den Ausdruck von Gleichgewichtszuständen zu sehen. Sonach bliebe nur die Schwierigkeit, die in der Vorstellung liegt, dass dem einen der beiden Dissociationsvorgänge ($S_8 \rightleftarrows 4S_2$) eine äusserst geringe, dem anderen ($S_2 \rightleftarrows 2S$) eine sehr grosse Geschwindigkeit zukomme; aber auch diese scheint mir nicht unüberwindlich, da dies ja zwei ganz verschiedene Reaktionen wären, deren Geschwindigkeiten zu einander in jedem beliebigen Verhältnis stehen können.

Immerhin bleibt dieser Deutungsversuch bei der völligen Unmöglichkeit, experimentelle Belege für die gemachten Voraussetzungen zu erbringen, eine unbeweisbare Spekulation. Ich habe ihn trotzdem hier wiedergegeben, um zu zeigen, dass auch die hier gemachten recht überraschenden Beobachtungen sich ohne unmögliche Annahmen auf die kinetische Ableitung der Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Molekülzahl der reagierenden Substanzen zurückführen lassen.

Vergleich beider Versuchsreihen.

Es wären nun zum Schluss noch zwei zugänglichere Fragen zu erörtern, und zwar zunächst die, wie die Ergebnisse der Versuche mit

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 332.

abnehmender Schwefelkonzentration mit jenen übereinstimmen, bei denen diese Grösse konstant war.

Die der Berechnung beider zu Grunde gelegte Gleichung war:

$$\frac{dx}{dt} = k.C_{H_2}.C_{S_8}^{1/2} \ldots (G).$$

Diese würde ergeben, für konstantes C_{S_8}:

$$\frac{dx}{dt} = \left[k.C_{S_8}^{1/2}\right].C_{H_2} = k.C_{S_8}^{1/2}.(a-x)$$

$$k.C_{S_8}^{1/2} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}.$$

Benutzt war die Form:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}.$$

Es müsste daher die Beziehung bestehen:

$$k = \frac{k_1 . 2{\cdot}303}{\sqrt{C_{S_8}}}. \quad (1)$$

Für variable Schwefelkonzentration würde die Gleichung (G) liefern:

$$\frac{dx}{dt} = k.(a-x).\left(B - \frac{x}{8}\right)^{1/2} = k\sqrt{1/8}.(a-x).(b-x)^{1/2};$$

benutzt war dagegen:

$$\frac{dx}{dt} = k_2.(a-x).(b-x)^{1/2},$$

so dass wäre:

$$k = k_2\sqrt{8}. \quad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) wären einander gleichzusetzen:

$$\frac{k_1 . 2{\cdot}303}{\sqrt{C_{S_8}}} = k_2\sqrt{8}, \quad (3)$$

und die Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen müsste in der Identität der beiden Seiten dieser Gleichung ihren Ausdruck finden.

Die rechte Seite ist leicht zu errechnen; aber auch die linke enthält keine unbekannten Grössen, wenn auch die Konzentration der S_8-Molekeln im gesättigten Schwefeldampf nicht allzu genau zu ermitteln ist. Sie ergiebt sich folgendermassen:

Die gesuchte Konzentration ist natürlich:

$$C_{S_8} = \frac{p}{760(1 + 356\,\alpha)}$$

vorausgesetzt, was sicherlich sehr angenähert zutrifft, dass die Dampfdichte des Schwefels S_8 entspricht — p der Dampfdruck bei 356° —.

Der Wert von p ist nicht bestimmt worden; er ist aber durch eine kleine Extrapolation aus den Messungen von Ramsay und Young[1]) zu ermitteln. Diese leiden allerdings an einem Fehler: dass nämlich der Siedepunkt des Schwefels unter 760 mm um 4·5° zu hoch angesetzt worden[2]) war und infolgedessen für den Siedepunkt des Quecksilbers 358·2° statt 356·7° benutzt wurde.

Dieser Fehler geht aber aus der Rechnung heraus, wenn man den Dampfdruck des Schwefels für 358·2° berechnet und die so erhaltene Zahl für den richtigen Siedepunkt des Quecksilbers benutzt.

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit ist meist gut ausdrückbar durch eine Formel von Bertrand[3]):

$$p = G \cdot \left(\frac{T - \lambda}{\lambda}\right)^{50}.$$

Die mit den Konstanten für Schwefel:

$$\lambda = 134{\cdot}89$$
$$\log G = 7{\cdot}3745$$

sich den Beobachtungen von Ramsay und Young vorzüglich anschliesst.

Sie ergiebt für $T = 631{\cdot}2$ $(t = 358{\cdot}2^0)$ $p = 139{\cdot}5$; es wird damit obige Gleichung (3) zu:

$$\frac{0{\cdot}00280.\ 2.\ 3\ldots}{\left(\frac{139{\cdot}5}{760.2{\cdot}306}\right)^{1/2}} = 0{\cdot}00716 \cdot \sqrt{8}$$

$$0{\cdot}0229 = 0{\cdot}0201.$$

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht des Umstandes, dass p durch eine doch immerhin unsichere Extrapolation ermittelt wurde, eine völlig befriedigende, zumal die Abweichung in der Richtung liegt, welche auch innerhalb der Versuchsreihen mit veränderlicher Schwefelkonzentration bei Zunahme der letzteren auftrat.

Einfluss der Temperatur.

Endlich wäre noch der Einfluss zu betrachten, den Temperatursteigerung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringt. Die Tabellen 1—4 gaben folgende k_1-Werte.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 1, 324.

[2]) Griffith, Chem. News 63, 1 (1891). — Referat: Diese Zeitschr. 7, 332 (1891) von Ramsay und Young acceptiert: Journ. chem. soc. 1891, 626. — Referat: Diese Zeitschr. 9, 221 (1892).

[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 1, 314.

t	k_1
356°	0·00280
310	0·000122
283	0·0000329
234	0·0000018

Nun sind aber diese k_1 durchaus nicht die wirklichen Geschwindigkeitskonstanten oder ihnen proportional; denn von Temperatur zu Temperatur ändert sich die Konzentration des gesättigten Schwefeldampfes.

Die wirklichen Geschwindigkeitskonstanten würden sich daher aus jenen ergeben nach: $K = \frac{k_1}{v.\sqrt{C_{S_8}}}$, wo C_{S_8} die Konzentration des Schwefeldampfes und v den Proportionalitätsfaktor bedeutet, den die Gleichung $C_S = v.\sqrt{C_{S_8}}$ enthält. Letzteres ist natürlich nicht zu ermitteln, es können deshalb nur die Werte $Kv = k$ miteinander verglichen werden, was in folgender Tabelle geschehen ist.

t	k_1	p	k	$(t_1 - t_2)$	$\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}$	n
356°	0·00280	139·5	0·0229			
				46°	13·8	1·77
310	0·000122	46·7	0·00166			
				27	2·61	1·43
283	0·0000329	22·1	0·000634			
				49	8·65	1·39
234	0·0000018	4·51	0·0000783			

Hier ist p der Dampfdruck des Schwefels aus Ramsay und Youngs Messungen extrapoliert — siehe oben S. 331. Die Ausdrücke t, k_1, k, $(t_1 - t_2)$, $\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}$ bedürfen wohl keiner Erläuterung, so dass nur noch die letzte Kolumne zu erklären wäre.

Die Zunahme der Geschwindigkeit erfolgt bekanntlich bei allen Reaktionen derart, dass die Geschwindigkeitskonstante auf 10° Temperaturerhöhung ungefähr eine Steigerung auf ihren doppelten bis dreifachen, allgemein ihren n-fachen Wert erfährt. Demnach ergiebt sich n aus:

$$\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} = n^{\frac{t_1 - t_2}{10}} \quad \text{zu} \quad n = \left(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}}\right)^{\frac{10}{t_1 - t_2}},$$

und diesen Wert enthält die letzte Spalte.

Im Gegensatz zu allen[1]) bisher untersuchten Reaktionen zeigt dies n eine Zunahme mit der Temperatur; die Erklärung dafür ist sicherlich einfach die, dass die verglichenen k-Werte immer noch den Proportionalitätsfaktor v enthalten; dieser kann mit steigender Temperatur

[1]) Ausser der Zersetzung des Arsenwasserstoffs: Kooij, Diese Zeitschr. 12, 155; doch bezeichnet van't Hoff selbst diese Zahlen als unsicher: Vorlesungen 1, 228.

sehr wohl stark beschleunigt zunehmen, und die Abnahme, die der Zuwachs der wahren Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur erfährt, überkompensieren. Bei der Unmöglichkeit, irgend etwas Positives über dieses *v* zu ermitteln, haben daher Versuche, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur durch Formeln wie die beim Jodwasserstoff angewandten darzustellen bezwecken, nur geringen Wert, und ich will von der Wiedergabe derselben absehen, wie mich auch natürlich derselbe Grund abgehalten hat, meine Versuche hier auf zahlreichere Temperaturen auszudehnen. War ja doch auch die vorstehende Untersuchung wesentlich angestellt, um die Unhaltbarkeit von Pélabons „falschen Gleichgewichten“ zu erweisen, ein Zweck, den sie, wie ich glaube, völlig erreicht hat.

Referate.

53. Die Ursache der Zurückhaltung und der Entwickelung von Gasen, die in den Oxyden einiger Metalle eingeschlossen sind von Th. W. Richards (Proc. Amer. Acad. **33,** 399—426. 1898). Der Verfasser hat vor einiger Zeit die für das Verfahren bei Atomgewichtsbestimmungen wichtige Thatsache entdeckt, dass Oxyde, die durch Glühen von Nitraten dargestellt sind, stets gewisse, bei genauen Bestimmungen nicht zu vernachlässigende Mengen von Sauerstoff und Stickstoff zurückhalten, die praktisch vollständig erst bei Temperaturen entweichen, bei denen bereits eine Zersetzung des Oxyds zu befürchten ist, und die daher für Atomgewichtsbestimmungen nicht angewendet werden können. In Veranlassung einer Diskussion, die sich über die näheren Umstände dieser Erscheinung entwickelt hatte, sind eingehende Versuche angestellt worden, aus denen sich folgendes ergab.

Den grössten Einfluss auf die Menge der im Oxyd verbleibenden Gase hat die Temperatur. Um sie zu erhalten, diente ein kleiner cylindrischer Ofen, der mit einer Asbestplatte bedeckt war. In diese war ein Loch geschnitten, in welches ein Porzellantiegel gehängt worden war, der den zum Versuch dienenden Platintiegel aufnahm; einige Tiegeldeckel von wachsender Grösse schützten diesen gegen Strahlungsverluste nach oben. Der Verf. rühmt die Konstanz der Temperatur, die er in diesem Ofen unter Benutzung eines Gasregulators erreicht hat.

Die wiederholten Versuche bestätigen zunächst die früheren Ergebnisse; dabei ergab sich weiter, dass die Zusammensetzung der entweichenden Gase veränderlich war, und zwar in solchem Sinne, dass der Sauerstoff viel schneller fortgeht, als der Stickstoff. In dieser Beziehung verhielt sich Zinkoxyd ähnlich wie Kupferoxyd.

Als Ursache dieser langsamen und andauernden Gasentwickelung wird die langsame Zersetzung von Spuren basischer Nitrate angenommen, die sich in den inneren Teilen des Oxyds befinden; auch hatte sich ergeben, dass sowohl die eingeschlossene Menge, wie auch die Geschwindigkeit des Entweichens von der Art der Darstellung des Oxyds und seiner mehr oder weniger grobkörnigen Beschaffenheit abhängt. Indessen müsste eine solche Zersetzung von Anfang bis zuletzt viel mehr Sauerstoff liefern, als Stickstoff.

Zur Erklärung des umgekehrten Verhaltens muss angenommen werden, dass der Sauerstoff vermittelst irgend welcher Vorgänge schneller die Oxydwände zu durchdringen vermag, als der Stickstoff. Der Verf. nimmt hierfür eine Reihe von abwechselnden Zersetzungen und Verbindungen nach Art der Grotthusschen Kette an. Hierfür spricht, dass das Entweichen des Sauerstoffs am leichtesten beim Kupferoxyd, dem leichtest reduzierbaren Oxyde, erfolgt, und stufenweise schwerer bei Zink- und Magnesiumoxyd. In der That lässt sich hinzufügen, dass wenn auch nur Spuren von Dissociation vorhanden sind (und sie sind es sicher bei den in Frage kommenden Temperaturen zwischen 500° und 800°), eine aus dem

fraglichen Oxyde bestehende Wand sich wie eine osmotische Scheidewand bezüglich des Sauerstoffs verhalten und diesen durchtreten lassen muss.

Dementsprechend wurde auch beobachtet, dass die Oxyde beim Erhitzen eine relativ erhebliche elektrische Leitfähigkeit annahmen; die Zunahme war beträchtlich beim Kupfer und zunehmend geringer beim Zink- und Magnesiumoxyd. Diese Leitung ist nicht elektrolytisch, denn nach längerer Einwirkung des Stromes, durch welche rund 70 mg Kupfer hätten abgeschieden werden müssen, konnte nicht der geringste Kupferniederschlag an der Platinkathode bemerkt werden. Die Leitung erweist sich also als metallische, und der Verf. schreibt sie dem gebildeten Kupfer zu. Indessen ist es nicht wahrscheinlich, dass solches bei Gegenwart von Kupferoxyd bestehen kann, da es sich mit diesem zu Oxydul umsetzen muss. Ob etwa dem letzteren metallische Leitfähigkeit zukommt, ist nicht bekannt, kann aber immerhin als möglich betrachtet werden.

Es ist lehrreich zu sehen, wie hier die Bedürfnisse quantitativer Messungen zu eingehenden physikochemischen Studien geführt und diese die Beurteilung der Ergebnisse erleichtert haben. *W. O.*

---

54. **Über Polymorphie und die optischen Anomalien von chlor- und bromsaurem Natrium** von R. Brauns (N. Jahrb. f. Miner 1898, 1, 40—59). Die von verschiedenen Forschern beobachteten unbeständigen Formen des Natriumchlorats werden nicht, wie der Referent vermutet hatte, als wasserhaltig, sondern als eine zweite Form des wasserfreien Salzes aufgefasst. Ausser den rhombischen doppeltbrechenden Tafeln treten indessen noch andere Krystalle auf, die als eine dritte Form des wasserfreien Salzes angesprochen werden, und die in ausgebildeten Gestalten nicht erscheinen, sondern nur Wachstumgestalten zeigen. Sie sind gleichfalls stark doppeltbrechend; die optischen Eigenschaften weisen darauf hin, dass die grossen Tafeln rhomboëdrisch, die anderen Krystalle rhombisch sind.

Bromsaures Natrium ist gleichfalls polymorph, und zwar entstehen vor der beständigen regulären Form rhombische Krystalle in Gestalt sechsseitiger Tafeln, die den Formen des Kaliumnitrats nahe stehen. Sie liessen sich als wasserfrei erweisen, da sie aufbewahrt werden konnten und über Schwefelsäure nicht verwitterten; für die anderen Salze wurde ein solcher Beweis nicht erbracht.

Auch Gemische von Chlorat und Bromat geben solche unbeständige rhombische Zwischenformen. Aus Mischungen von Natriumbromat und -nitrat entstehen gleichfalls sehr unbeständige Formen, die sich schnell in die stabilen Rhomboëder verwandeln.

Die regulären Mischkrystalle von Natriumchlorat und -bromat sind doppeltbrechend und zeigen dabei bemerkenswerte Gesetzmässigkeiten, die sich folgendermassen zusammenfassen lassen:

Die regulären Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natrium sind optisch zweiaxig. Auf jeder Würfelfläche eines ringsum ausgebildeten Krystalles treten normal zur Fläche vier optische Axen aus. Der innere optische Axenwinkel beträgt 90°. Die eine Halbierungslinie (Mittellinie) eines optischen Axenwinkels ist immer senkrecht zu der Rhombendodekaëderfläche, zu der die beiden optischen Axen symmetrisch und gleich geneigt sind, und beide Halbierungslinien je eines optischen Axenwinkels fallen in diejenige Würfelfläche, die zu jenen beiden anderen, auf denen diese optischen Axen austreten, senkrecht ist. In die Richtung

der Diagonalen dieser Würfelfläche (und der anderen) fallen demnach die Schwingungsrichtungen, und die optischen Elastizitätsaxen innerhalb der Würfelflächen liegen diagonal und so, dass auf je drei nicht in einer Zone liegenden Würfelflächen gleichnamige Elastizitätsaxen nach derjenigen Tetraëderfläche zu gerichtet sind, welche die von jenen drei Würfelflächen gebildete Ecke abstumpfen würde. Das Licht, das in den Krystallen der reinen Substanzen circular polarisiert ist, ist in den doppeltbrechenden und optisch zweiaxigen Mischkrystallen elliptisch polarisiert. Die Mischkrystalle bieten uns das erste Beispiel von elliptischer Polarisation an frei gewachsenen Krystallen, die diese Eigenschaft während ihres Wachstums angenommen und nicht erst nachträglich durch von aussen wirkende Kräfte (wie Quarz durch mechanischen Druck) erhalten haben. *W. O.*

---

55. **Die magnetische Susceptibilität des flüssigen Sauerstoffs** von J. A. Fleming und J. Dewar (Proc. Roy. Soc. **63**, 311—329. 1898). Das Verfahren bestand in der Wägung einer Kugel, die innerhalb eines magnetischen Feldes von passender Beschaffenheit aufgehängt war. Wird diese Kugel mit Flüssigkeiten verschiedener Susceptibilität umgeben, so ändert sich die mittels einer empfindlichen Wage gemessene Anziehung, und hieraus kann jene bestimmt werden. Mit Kugeln von Silber, Kupfer und Glas wurde in dieser Weise im Mittel $k = 324 \times 10^{-6}$ gefunden.

Ferner wurde der Temperaturkoëffizient von krystallisiertem Mangansulfat derart gemessen, dass eine mit diesem Stoff gefüllte Glaskugel in einer leeren Probierröhre gewogen wurde, die in flüssige Luft eingesenkt war. Durch Vorversuche war nachgewiesen worden, dass die gasförmige kalte Luft, in welcher die Kugel schwebte, einen verhältnismässig verschwindend kleinen Magnetismus besass; man konnte also das Verfahren ohne Fehler anwenden. Durch den Vergleich dieser Bestimmung mit einer bei Zimmertemperatur ausgeführten ergab sich, dass die Susceptibilität sich im umgekehrten Verhältnis der absoluten Temperatur änderte, was innerhalb engerer Grenzen schon mehrfach nachgewiesen worden ist. Macht man die Rechnung für gasförmigen und flüssigen Sauerstoff unter Berücksichtigung der Dichte, so ergiebt sich das gleiche Verhältnis. Der Sauerstoff ändert also beim Übergang in den flüssigen Zustand seine magnetische Susceptibilität nur in dem Verhältnisse, in dem er seine Dichte ändert. *W. O.*

---

56. **Überführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium** von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 77—82. 1898). Die Überführung von Jodkalium in Chlorkalium durch Überleiten eines Chlorstromes in der Hitze gelingt leicht und sehr genau. Beim Bromkalium treten Schwierigkeiten ein, wenn man trocken arbeitet; befeuchtet man jedoch das Salz, so lässt es sich gleichfalls durch mässiges Erwärmen im Chlorstrome in Chlorkalium verwandeln. Die Analyse wird am besten in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen auf kleinster Flamme unter Zusatz von etwas Salzsäure ausgeführt; zum Schlusse erhitzt man zum Glühen. Die mitgeteilten Belege ergeben die respektable Genauigkeit von 0·02 %. *W. O.*

---

57. **Darstellung kolloidaler Metalllösungen durch elektrische Zerstäubung** von G. Bredig (Zeitschr. f. angew. Chemie, 1898, Heft 4). Durch Her-

stellung eines elektrischen Lichtbogens zwischen Elektroden aus verschiedenen Metallen unter Wasser erhält man leicht kolloide Lösungen dieser Metalle. Man kann sich deren Bildung so vorstellen, dass die Metalle durch die hohe Temperatur des Bogens verdampft werden, und dass die plötzliche Verdichtung der Dämpfe sie in der Flüssigkeit zunächst in den wenigst beständigen Zustand, den der kolloidalen Lösung übergehen lässt. Denn auch diese Lösungen sind, wie alle kolloidalen, nicht in einem dauernden Zustande, sondern in langsamer Umwandlung begriffen.

Am schönsten erhält man die Erscheinung mit Gold, welches rote Lösungen von der Farbe des Goldrubins giebt. Diese werden, wie das auf chemischem Wege hergestellte kolloide Gold durch zugesetzte Elektrolyte erst blau gefärbt und dann gefällt. Platin giebt graubraune Lösungen, welche katalytisch auf Wasserstoffhyperoxyd einwirken. Silber giebt gelbbraune Lösungen.

Da der ausführliche Bericht über diese interessanten Erscheinungen voraussichtlich nach kurzer Zeit in diesen Blättern veröffentlicht werden wird, so kann bezüglich der Einzelheiten, sowie einer sehr beachtenswerten Theorie der Fällung der Kolloide durch Elektrolyte auf diesen verwiesen werden. *W. O.*

---

58. **Osmotischer Druck** von C. F. Speyers (Journ. of the Amer. Chemic. Soc. **20,** 579—585. 1898). In der bekannten theoretischen Ableitung der Grösse des osmotischen Druckes aus dem Unterschiede der Dampfdrucke von Lösungsmittel und Lösung, sowie dem hydrostatischen Drucke der entsprechenden Dampfsäule meint der Verf., für die Berechnung des hydrostatischen Druckes der gehobenen Flüssigkeit nicht die Dichte der Lösung, sondern nur die des darin enthaltenen Lösungsmittels in Rechnung ziehen zu müssen. Die Betrachtung, welche dazu angestellt wird, hat kaum die Beschaffenheit eines Beweises.

Auch findet der Verf. Schwierigkeit, sich die Möglichkeit der (theoretisch besseren) Form vorzustellen, in welche Noyes und Abbot (**23,** 56) diese Anordnung gebracht haben, und welche die halbdurchlässige Scheidewand nicht unten, sondern oben an der Steigröhre enthält. Da die Flüssigkeiten bekanntlich sehr bedeutende negative Drucke aushalten können, welche weit über den Wert ihrer Dampfdrucke hinausgehen, so liegt eine solche Schwierigkeit in der That nicht vor.
W. O.

---

59. **Über die Umwandlung des Schwefels beim Erhitzen** von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18,** 355—370. 1898). Schwefel wurde in luftleeren Röhrchen auf verschiedene Temperaturen mittels der Dämpfe siedender Flüssigkeiten erhitzt, abgekühlt und mit siedendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Da bei dieser letzteren Behandlung der Schwefel beständig etwas an Gewicht verliert, so wurde das Ausziehen eine bestimmte Zeit (eine Stunde) fortgesetzt. Der Rückstand erschien unter dem Mikroskop wie die Zwischensubstanz einer unvollständig krystallisierten Masse.

Eine Abhängigkeit der Rückstandmenge von der Temperatur der Erhitzung konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber eine solche von der Geschwindigkeit der Erkaltung, die ja schon aus einem bekannten Vorlesungsversuch sich ergiebt. Der vom Verf. gezogene Schluss, dass somit die Rückbildung des beim Erhitzen gebildeten amorphen Schwefels zu krystallinischem sehr schnell erfolge,

und dass somit die von Gernez beobachtete Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der vorhergegangenen Temperatur nicht in dem verschiedenen Gehalt an amorphem Schwefel ihren Grund haben könne, ist wohl nur in seinem ersten Teile bündig. Denn es ist noch nicht bekannt, bei welcher Temperatur die Rückbildungsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht; dies kann ganz wohl bei Temperaturen liegen, die unterhalb der Versuchstemperaturen von Gernez sind. Ferner kommt aber in Betracht, dass unter Umständen die Krystallisationsgeschwindigkeit bereits durch ausserordentlich geringe Mengen fremder Stoffe enorm vermindert wird. Eigene Versuche, die ich aus äusseren Gründen bisher nicht veröffentlicht habe, liessen mich Fälle beobachten, wo die durch Krystallisationsgeschwindigkeit erkennbaren Mengen fremder Stoffe weit unter denen lagen, die die Wage anzugeben vermag. *W. O.*

---

60. Über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen von R. Meyer (Naturwiss. Rundschau 1898. Nr. 38—40). Die für einen weiteren Kreis von Lesern geschriebene Zusammenstellung giebt einen Überblick über den heutigen Stand der Frage, in welchem namentlich der Zusammenhang zwischen der „chinoiden" Struktur und dem Auftreten von Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum Gewicht gelegt wird. Doch versäumt der Verf. nicht, sachgemäss darauf hinzuweisen, dass ausser dieser Konstitutionseigentümlichkeit auch noch andere wirksam sind, so dass eine auf jene allein gegründete Theorie der Färbung, wie sie von Armstrong versucht worden ist, sich nicht durchführen lässt. Bezüglich des Zusammenhanges zwischen Färbung und Fluorescenz wird gezeigt, dass beide Eigenschaften unabhängig voneinander durch verschiedene Gruppierungen bedingt sind (**24**, 468). *W. O.*

---

61. Über einen Apparat zur Messung sehr hoher Drucke von A. de Forest Palmer (Amer. Journ. of Sc. **6**, 451—454. 1898). Auf die Anregung von C. Barus hat der Verfasser versucht, wie weit man sich der Widerstandsänderung des Quecksilbers durch den Druck für die Messung hoher Drucke bedienen könnte. Diese Änderung ist bis zu 2000 Atmosphären hinauf vom Verf. untersucht und dem Druck proportional gefunden worden, entsprechend der Formel $R = R_0$ $(1 - 0{\cdot}00003237\,P)$, wo der Druck P in Atmosphären gemessen ist.

Mit Hilfe eines Stahlcylinders und einer verzinnten Schraube (das Zinnlot dient als Schmiermittel) konnte der Druck bis 4400 Atm. getrieben werden; dann brach die Schraube, auch wenn sie aus bestem Stahl hergestellt war.

Die grosse Genauigkeit der elektrischen Messungen gestattet, mit den gewöhnlichen Mitteln eine Fehlergrenze von etwa einer Atmosphäre zu erreichen; die lineare Form der Funktion giebt die Wahrscheinlichkeit, dass eine Extrapolation auf höhere Drucke in ziemlich grossem Umfange zulässig sein würde. *W. O.*

---

62. Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 81—96. 1899). Nachdem der Verfasser in der Einleitung lebhafte, und wie nicht zu leugnen ist, wohlbegründete Vorwürfe gegen die heutigen Vertreter der analytischen Chemie wegen der Nichtberücksichtigung der neueren Ergebnisse der allgemeinen Chemie ausgesprochen

hat, geht er zu einer Untersuchung der Erscheinungen bei der gleichzeitigen Fällung von Brom- und Chlorsilber über. Hier ist von Fehling angegeben worden, dass beim teilweisen Ausfällen der gemischten löslichen Salze das Brom zuerst in den Niederschlag gehen soll. Eine eingehende Untersuchung zeigt, dass es sich hier um bestimmte Gleichgewichte handelt, die man in derselben Weise erreicht, ob man Chlorsilber mit Bromiden oder Bromsilber mit Chloriden behandelt. Die Berechnung der Konzentrationsverhältnisse ergab, dass das Verhältnis der beiden Halogene in der Lösung und in dem Niederschlage trotz sehr weiter Verschiedenheiten in der Lösung nur wenig variiert. Daraus folgt, wenn man auf die bekannten Beziehungen zwischen dissociiertem und nichtdissociiertem Bromsilber in der Lösung Rücksicht nimmt, dass das Teilungsverhältnis des letzteren zwischen Lösung und Niederschlag in gleichem Masse konstant ist.

Die nachstehende Tabelle lässt diese lehrreichen Verhältnisse übersehen:

AgBr/AgCl	*KBr/KCl*	*AgBr/AgCl*: *KBr/KCl*	*AgBr/KBr*
0·0065	0·000036	184	1·81
0·0134	0·000069	194	1·90
0·0213	0·000093	228	2·20
0·0365	0·000151	241	2·32
0·0535	0·000197	271	2·55
0·0791	0·000274	289	2·65
0·136	0·000474	286	2·49
0·170	0·000563	301	2·55
0·275	0·000861	320	2·48
0·489	0·00141	348	2·30
0·545	0·00152	360	2·31
0·917	0·00228	403	2·10
1·30	0·00308	423	1·83
1·74	0·00372	469	1·70
3·81	0·00784	487	1·00
6·58	0·0115	570	0·75
12·45	0·0213	585	
24·9	0·0422	591	
63·3	0·0992	638	
136·6	0·2348	581	
308·5	0·6395	482	

Zur Deutung dieser Erscheinung nimmt der Verf. an, dass es sich hier um ein isomorphes Gemisch handele. Dem naheliegenden Einwande, dass wahrscheinlich die fraglichen Silberverbindungen in dem vorliegenden Zustande amorph seien, begegnet er damit, dass er auch für solche Stoffe die Möglichkeit isomorpher Mischung annimmt. Er betrachtet isomorphe Mischungen als solche, die dadurch zustandekommen, „dass die nach irgend welchem Gesetz angeordneten Moleküle einer Substanz Molekül für Molekül durch die Moleküle einer anderen Substanz in ihren Funktionen vertreten werden“. Die Lösungen, auch die festen, entständen dagegen „dadurch, dass sich zwischen die Moleküle einer Substanz die einer anderen einlagern, sie mehr oder weniger verdrängend, ohne sie jedoch Molekül für Molekül zu ersetzen oder ihre Funktionen im System zu übernehmen“.

Dem Referenten ist es nicht möglich gewesen, diesen Worten einen be-

stimmten, d. h. experimentell kontrollierbaren Sinn zu entnehmen; er sieht daher der versprochenen näheren Darlegung dieser Anschauungen mit besonderem Interesse entgegen. *W. O.*

---

63. Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen von F. W. Küster und A. Thiel (Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 97—103. 1899). Beim Fällen von Baryumsulfat in Gegenwart von Ferrisalzen wird zu wenig Niederschlag erhalten, obwohl in diesem noch Eisen enthalten ist, und zwar haben Jannasch und Richards gezeigt, dass es als „Ferrisulfat" vorhanden ist, welches beim Glühen Schwefeltrioxyd verliert, und haben so den Gewichtsverlust erklärt. Versuche der Verfasser bestätigen, dass man bei Gegenwart einer äquivalenten Menge Eisen, in Gestalt von Ferrichlorid zugesetzt, bis 7% (!) zu wenig erhält.

Um nun die Bildung von Ferrisulfat zu verhindern, kann man erstens die Ferriionen dadurch aus der Flüssigkeit entfernen, dass man sie als Ferrihydroxyd durch Ammoniak fällt. In der That zeigten entsprechende Versuche, dass beim folgeweisen Zusatz von Ammoniak, Chlorbaryum und Salzsäure (letztere zum Auflösen des Ferrihydroxyds) alsbald richtige Resultate erhalten werden.

Ein anderes Mittel zur Beseitigung der Ferriionen besteht in deren Überführung in eine komplexe Verbindung. Hierzu wurde Ammoniumoxalat benutzt, und man erhielt wieder eine genaue Bestimmung. Ebenso wirken Tartrate in alkalischer Lösung.

Es wird zum Schlusse der Abhandlung mit Recht betont, dass durch Anwendung der Ionentheorie auf das vorliegende, fast als hoffnungslos angesehene analytische Problem sich alsbald zwei verschiedene Lösungen ergeben hätten, und dass ähnliche Erfolge überall vorauszusehen seien.

Der Ref. möchte bei dieser Gelegenheit seine Zweifel an der Annahme ausdrücken, dass sich das Ferrisulfat dem fraglichen Niederschlage einfach als feste Lösung oder dergleichen beimische. Vielmehr erscheint ihm die Möglichkeit beachtenswert, dass sich zwischen der Schwefelsäure und dem Eisen komplexe Ionen bilden, wie solche beim Chrom wohlbekannt sind. Eine Untersuchung nach dieser Richtung dürfte lohnend erscheinen. *W. O.*

---

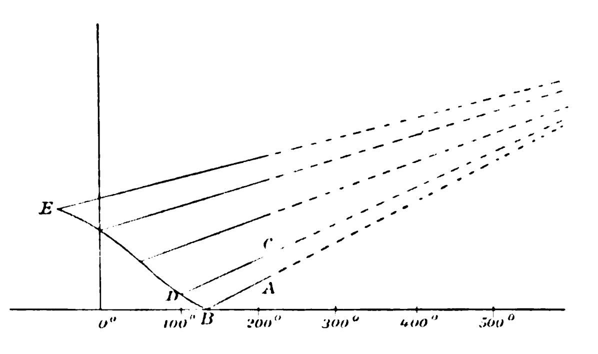
64. Einige Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate von H. Erdmann und P. Köthner (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 48—58. 1898). Während sich Acetylen im reinen Zustande erst bei etwa 780° zersetzt, zerfällt das in Berührung mit Kupfer erhitzte Gas bereits bei beginnender Rotglut, 400—500°. Dabei scheidet sich der Kohlenstoff in Gestalt schön krystallisierter Graphitblättchen aus. Bei viel niedrigerer Temperatur entsteht unterhalb 250° eine hellbraune Masse, die 15 bis 16% Kupfer enthält und eine komplex zusammengesetzte Acetylenkupferverbindung zu sein scheint; beim Destillieren mit Zinkstaub giebt sie nach Naphtenen riechende dicke Öle. *W. O.*

---

65. Untersuchungen über das Nickel und seine Legierungen von Ch. E. Guillaume (Arch. Sc. Phys. Nat. **5**, 255—280 und 305—330. 1898). Ausser einigen Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des reinen Nickels und des Nickelkupfers enthält die Arbeit insbesondere sehr interessante Unter-

suchungen über den Nickelstahl, d. h. die Legierungen von Nickel und Eisen. Während bei den Legierungen mit Kupfer die Eigenschaften sich meist additiv aus denen der Bestandteile zusammensetzen, finden hier bedeutende Abweichungen statt.

Je nach der Zusammensetzung zerfallen die Nickel-Eisenlegierungen in zwei wohl unterschiedene Gruppen, die umkehrbaren und die nichtumkehrbaren. Erstere enthalten mehr als 25°/₀ Nickel und weisen Zustände auf, die in erster Annäherung nur von ihrer augenblicklichen Temperatur abhängen. Die anderen mit einem Gehalt unter 25°/₀ Nickel verhalten sich dagegen in höchstem Masse abhängig von den vorhergegangenen Temperaturen, so dass sie unter den gleichen Umständen ganz verschiedene Eigenschaften haben können, je nach der Art der vorangegangenen Zustände. Da sich annähernd die gleichen Verhältnisse bei den beiden hauptsächlich untersuchten Eigenschaften, dem Magnetismus und der Wärmeausdehnung, zeigen, so wird es genügen, die letzteren zu beschreiben.



Wenn man (vergl. die beistehende Figur) einen Stab von nichtumkehrbarem Nickelstahl von Rotglut abwärts abkühlt, so zieht er sich in ganz regelmässiger Weise bis gegen 130° zusammen; darüber hinaus geht die Zusammenziehung in eine Ausdehnung über, die sich noch unter 60°, die niedrigste Versuchstemperatur fortsetzt: *ABDE*. Erwärmt man aber von irgend einer unter 130° liegenden Temperatur ab den Stab, so zieht er sich nicht etwa bis zu dieser Temperatur wieder zusammen, sondern er dehnt sich weiter aus. Hat man ihn z. B. bis zum Punkte *D* abgekühlt, und erwärmt dann, so verfolgt das Volum nicht die Linie *DB*, sondern die Linie *DC*. Kühlt man dann wieder ab, so geht der Stab von *C* nach *D* zurück und verfolgt bei weiterer Abkühlung, nachdem er den Punkt *D* erreicht hat, unter Ausdehnung den Weg *DE*. Alle Erwärmungslinien konvergieren nach einem Punkte, der der Transformationstemperatur des Nickelstahls, d. h. der Temperatur, bei welcher er seine magnetischen Eigenschaften verliert, nahe liegt. Diese letztere hängt von Nickelgehalten nach der Formel

$$T = 34{\cdot}9\,(n - 26{\cdot}7) - 0{\cdot}80\,(n - 26{\cdot}7)^2 \text{ ab.}$$

Neben diesen regelmässigen Erscheinungen machen sich noch Überschreitungsvorgänge geltend, die darin bestehen, dass man beim Absteigen in einer Linie wie *CD* den Punkt *D* überschreiten kann, ohne dass der Übergang in die andere Kurve stattfindet. Dies gelingt namentlich bei niedrigen Temperaturen, und es konnten so Überschreitungen bis über 15° beobachtet werden. Geht man indessen weiter, so beginnt plötzlich der Stab sich auszudehnen und nimmt in einigen Sekunden seine normale Länge an.

Was die nickelreicheren umkehrbaren Legierungen anlangt, so besteht das wesentlichste Interesse an diesen in dem Umstande, dass hier unerhört kleine Ausdehnungskoëffizienten auftreten. Bei 35 bis 36°/₀ Nickel hat man ein Metall, das sich zehnmal weniger ausdehnt, als Platin, und mehr als zwanzigmal weniger, als Messing.

Beim Erwärmen bleibt die Ausdehnung zuerst fast konstant; zugleich mit der Änderung des Magnetismus tritt dann eine Zunahme derselben ein, und oberhalb der Temperatur, wo der Magnetismus verschwindet, tritt ein neuer, konstanter Koëffizient auf, der grösser ist, als der frühere. Nur die Legierungen mit 39·4 und 44·4% machen eine Ausnahme: sie behalten einen fast konstanten, schwach abnehmenden Koëffizienten bis in höhere Temperaturen.

Versuche, ein Abbild dieser Verhältnisse in dem elektrischen Widerstande der verschiedenen Legierungen wiederzufinden, schlugen fehl: der Widerstand zeigt nichts besonderes.

Die Gesamtheit die Erscheinungen lässt sich verstehen, wenn man die Bildung zweier chemischer Verbindungen von der Formel Fe^2Ni und Fe^3Ni annimmt, mit welchen je nach der Zusammensetzung Nickel oder Eisen gemischt ist. Die erste Verbindung hat die kleinste Ausdehnung, die zweite hat die niedrigste Transformationstemperatur und die grösste Transformationsgeschwindigkeit. Die Anwendung dieser Annahmen zur Deutung der einzelnen Erscheinungen mag in der Abhandlung nachgesehen werden. (Man findet einen gleichen Typus nichtumkehrbarer Vorgänge in den schönen Untersuchungen von van Bemmelen über die Wässerung und Entwässerung der Kieselsäure [**23**, 169] wieder.) *W. O.*

---

66. Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften des Nickelstahls von E. Dumont (Arch. Sc. Phys. Nat. **5**, 331—349 und 426—443. 1898). Die Abhandlung enthält eine eingehendere experimentelle und theoretische Ausführung eines Teils der in dem vorigen Referat behandelten Gegenstände. Es ergiebt sich für die umkehrbaren Legierungen, dass der Magnetismus mit dem Nickelgehalte zunimmt, und dass bei gleichen Abständen vom Umwandlungspunkte alle Legierungen gleiche magnetische Permeabilität haben. *W. O.*

---

67. Thermoelektrizität des krystallisierten Wismuts von F. L. Perrot (Arch. Sc. Phys. Nat. **5**, 105—120 und 229—256. 1898). Es wurden Prismen untersucht, von denen ein Flächenpaar durch die Spaltungsebene gebildet wurde, während die anderen senkrecht dazu standen. Beide Flächenarten verhielten sich elektromotorisch verschieden, doch so, dass der Unterschied mit steigender Temperatur geringer wurde. Im übrigen sind die Thermokräfte mit der Temperatur in solchem Sinne veränderlich, dass die entsprechende Kurve der Temperaturaxe die konvexe Seite zukehrt, entgegen dem, was gewöhnlich bei den Metallen beobachtet wird. Die absoluten Werte sind individuell. *W. O.*

---

68. Die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie von J. H. van't Hoff (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 1. 1898). Es wird dargelegt, wie die grossen Fortschritte in der allgemeinen Chemie, an denen der Verfasser, wie bekannt, einen ungewöhnlich grossen Anteil genommen hat, der Entwickelung der anorganischen Chemie in erster Linie zu gute kommen müssen. Der organischen Chemie stehen insbesondere die Prinzipien der Gleichgewichtslehre gegenüber, wie einer „höchst komplizierten und bis zur Unbrauchbarkeit verrosteten Dampfmaschine.“

Durch Anführung von Einzelheiten soll indessen den Lesern der Zeitschr. nicht der Genuss eigener Kenntnisnahme des geistvollen Vortrages genommen werden, zumal er auch als besonderes Schriftchen erschienen und zu einem geringen Preise käuflich ist. (Hamburg und Leipzig, L. Voss, Preis 0,60 M.)

W. O.

---

69. Methoden der chemischen Synthese von Z. H. Skraup (Wien. Akad. d. Wiss. 1898. 23 S.). In diesem, vor der Wiener Akademie gehaltenen Vortrage werden die Aufgaben und möglichen Erfolge der chemischen Synthese in geistvoller Weise behandelt. Nachdem dargelegt worden ist, dass die Synthese der Kohlenstoffverbindungen aus den Elementen gegenwärtig nur eine beschränkte Bedeutung hat, werden die verschiedenen Wege geschildert, die zu der Gewinnung neuer Verbindungen dienen: Zufügung, Entnahme von Elementen, Substitution und Umlagerung. Indessen lassen sich die theoretisch möglichen Vorgänge keineswegs immer verwirklichen; anderseits kann man in der organischen Chemie nur selten den Vorgang so führen, dass eine bestimmte Reaktion, die man beabsichtigt, allein stattfindet. Vielmehr finden unter gegebenen Umständen meist mehrere Reaktionen nebeneinander statt, und das gesuchte Produkt ist nur eines von den vielen entstehenden. Ferner werden die Reaktionen durch Hilfsstoffe einseitig verschoben, so dass ihr quantitatives Verhältnis sich in den weitesten Grenzen ändert. Die Wirkung dieser Hilfsstoffe lässt sich oft derart auffassen, dass sie Zwischenprodukte bilden, die sich weiter zersetzen; doch wird anerkannt, dass es Fälle giebt, wo solche Annahmen sich nicht rechtfertigen lassen, und reine „Kontaktwirkung" statuiert werden muss. Bisher hat man sich in dieser Beziehung mit einer ziemlich ungeregelten Empirie begnügt, doch spricht der Verf. ausdrücklich aus, dass „die Führung synthetischer Reaktionen ausserordentlich an Sicherheit gewinnen müsste, wenn wir die schon bekannten messend verfolgen, den Einfluss aller in Betracht kommenden chemischen und physikalischen Faktoren zahlenmässig feststellen, demnach in der organischen Chemie allgemein die Methoden der physikalischen Chemie anwenden."

Nachdem weiter auf die Schwierigkeiten hingewiesen worden ist, mit denen die organische Chemie gegenüber kompliziert zusammengesetzten Stoffen zu kämpfen hat, bei denen weder die Analyse, noch auch die übliche Konstitutionsbestimmung mehr unzweideutige Resultate geben kann, so dass auch in dieser Richtung der Fortschritt nicht unbegrenzt erscheint, wird zum Schlusse die folgende Bemerkung gemacht. Die Chemie hat für den Zweck, die beobachteten Mannigfaltigkeiten auszudrücken, in weniger als hundert Jahren für ihre Formeln die drei zu Gebote stehenden Dimensionen des Raumes alle verbraucht. Wie nun, wenn weitere Mannigfaltigkeiten aufgefunden werden, wie z. B. eine fünfte Oxypropionsäure? Die Möglichkeit, dass eine solche entdeckt werden könnte, darf nicht in Abrede gestellt werden; und wenn sie gefunden werden sollte, „dann würde gerade die chemische Wissenschaft, die gegenwärtig als eine der wichtigsten Stützen der atomischen Vorstellung betrachtet wird, den ersten Anstoss geben, diese in durchgreifender Weise zu verändern."

W. O.

---

70. Die Wirkung der Lösungen auf die Geschmacksempfindung von L. Kahlenberg (Bull. Univ. of Wisconsin 2, Nr. 11—31. Juli 1898). Die im

Titel bezeichnete Aufgabe ist in letzter Zeit mehrfach bearbeitet worden, wobei sich bezüglich solcher Punkte, die von verschiedenen Seiten untersucht worden sind, eine erfreuliche Übereinstimmung herausgestellt hat. Die Ergebnisse der vorliegenden, an 15 Personen durchgeführten Prüfungen lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Damit ein Stoff Geschmacksempfindungen erregt, muss er im Wasser löslich, leicht diffundierbar sein, und die Fähigkeit besitzen, auf die Substanz der Enden der Geschmacksnerven chemisch einzuwirken.

Die neuere Lösungstheorie führt zu dem Schlusse, dass der Geschmack elektrisch leitender Lösungen im allgemeinen sich aus dem der Ionen und der nichtdissociierten Bestandteile der gelösten Stoffe zusammensetzt; in solchen Lösungen, bei denen die Dissociation praktisch vollständig ist, ist der Geschmack einfach der der Ionen. Dies hat sich bei der Untersuchung verschiedener Elektrolyte bestätigt.

Saurer Geschmack wird durch den Wasserstoff verursacht; diese können durch den Geschmack bis in 1/800-Lösungen entdeckt werden. In Lösungen, die verdünnter als 1/200 sind, rufen sie unter Umständen nur eine adstringierende Empfindung hervor.

Der saure Geschmack der Lösungen von Essigsäure hat sich als stärker erwiesen, als er dem Dissociationsgrade dieses Stoffes gemäss sein sollte; hierfür hat sich keine Erklärung gefunden.

Hydroxylionen bewirken einen alkalischen Geschmack, den man selbst in 1/400-Lösungen erkennen kann. In starken Lösungen ist der Geschmack der Hydroxylionen besonders unangenehm.

Chlorionen haben einen salzigen Geschmack. Der Geschmack des Kochsalzes ist hauptsächlich der der Chlorionen. Sie können noch in 1/50-Lösungen schwach geschmeckt werden. Ähnlich, doch etwas verschieden schmecken Bromionen; sie werden erst bei etwas grösseren Konzentrationen geschmeckt, als Chlorionen. Die Ionen ClO_3 und BrO_3 haben gleichfalls einen ähnlichen Geschmack, doch weniger scharf und salzig. Ebenso ist der Geschmack der Jodionen weniger intensiv und von anderem Charakter; erst bei einer Konzentration von 1/6 kann er deutlich wahrgenommen werden.

Der Geschmack von NO_3 ist schwach, wohl etwas salzig; in konzentrierter Lösung wird ein scharf brennender Geschmack an der Spitze und den Rändern der Zunge hervorgebracht.

Die Ionen SO_4 und CH_3COO schmecken nur schwach; das letztere ein wenig süss.

Natriumionen schmecken schwach. Der Geschmack ist schwer zu beschreiben; er besteht in einer glatten Empfindung auf der Zunge, vielleicht ähnlich der, die durch eine sehr verdünnte Lösung von Hydroxyl verursacht wird. Kaliumionen haben einen viel ausgeprägteren Geschmack, der bitter und ziemlich unangenehm ist. Lithiumionen wirken sehr wenig; sie erinnern an Natrium, sind aber schwächer. Magnesiumionen schmecken bitter und können in 1/6-Lösungen erkannt werden. Calciumionen sind auch bitter, aber verschieden von Magnesium; das Gleiche gilt für Ammoniumionen.

Der Geschmack von Silberionen ist „metallisch“; sie bringen einen besonderen schrumpfenden Eindruck in der Mundhöhle hervor. Sie können noch in 1/5000-Lösungen geschmeckt werden. Für Quecksilberionen ist die Grenze 1/2000; sie wirken ähnlich wie die Silberionen.

Die Stärke des salzigen Geschmackes nimmt bei den Halogenen mit steigendem Atomgewicht ab; ebenso besteht bei den Kationen ein Zusammenhang mit dem Atomgewicht im Sinne des periodischen Gesetzes.

Ein einfacher Zusammenhang mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zeigt sich nicht, wenn auch einzelne Fälle dafür sprechen.

Der Geschmack von Stoffen, welche die Gruppen der Amidosäuren, Säureamide, Alkohole und Aldehyde enthalten, entsprach im allgemeinen den Ergebnissen von Overton (22, 189) über die Durchlässigkeit der Zellwände für die fraglichen Stoffe. Hiermit hängt auch die Stärke des bitteren Geschmackes der meisten Alkaloide zusammen.

Kolloide Lösungen sind entsprechend ihrer Unfähigkeit zu diffundieren und chemisch zu reagieren, geschmacklos. *W. O.*

---

71. **Die Methode mit Fernrohr, Spiegel und Skala; Ausrichtung und Prüfung** von S. W. Holman (Technol. Quarterly, Sept. 1898; auch separat bei J. Wiley & Sons, New-York). Die Abhandlung enthält eine überaus nützliche Darlegung der verschiedenen Bedingungen und Fehlerquellen des allgemeinen Messverfahrens mit Spiegel und Skala. Die Beträge der Fehler, welche durch Abweichungen in der Aufstellung der einzelnen Teile bewirkt werden, sind für den Normalfall einer Millimeterskala bei ein Meter Entfernung berechnet, so dass für jeden anderen Fall der Betrag leicht gefunden werden kann; auch sind die Fehlerquellen, die nur bei absoluten Messungen Einfluss haben, von denen geschieden, die auch bei relativen Messungen von Belang sind. Das Ergebniss, das unter mittleren Umständen die erreichbare Genauigkeit rund 0·1% beträgt, mag noch besonders erwähnt werden. *W. O.*

---

72. **Zur Kenntnis der Elektrolyse von Zinkchloridlösungen und der Natur des Zinkschwamms** von F. Förster und O. Günther (Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 16—23. 1898). Neutrale Lösungen geben zuerst immer ebenes Zink; nach einiger Zeit tritt indessen der Schwamm auf, und zwar dann, wenn die Lösung basisch geworden ist, und sich durch die Ausscheidung eines Niederschlags von Hydroxyd, bez. Oxychlorid trübt. Dies rührt daher, dass das mit der Chloridlösung in Berührung befindliche Metall sich sehr schnell durch den Luftsauerstoff oxydiert. Hält man die Lösung durch zeitweiligen Säurezusatz sauer (rund 1/20-normal), so fällt das Zink dauernd gut. Da sich hierbei neben dem Metall Wasserstoff ausscheidet, so bewirken die lange haftenden Blasen eine narbige Oberfläche. Auch diese lässt sich vermeiden, wenn man mit Hilfe einer Nebenschliessung zwischen unangreifbaren Elektroden in der Lösung einen kleinen Gehalt an freiem Chlor unterhält.

In der Hitze erhält man auch aus basischen Lösungen reines Zink, selbst wenn die Lösung mit Zinkoxyd gesättigt ist.

Eine eingehende Diskussion eigener wie fremder Versuche über die Zinkschwammbildung bestätigt, dass diese immer eintritt, wenn sich die Kathode mit einem oxydischen Niederschlage bedeckt. Alles, was durch Vermehrung der *OH*-Ionen die Löslichkeit des Zinkoxyds vermindert, befördert auch die Schwammbildung. Dabei kommt es naturgemäss nur auf den Zustand der Lösung in unmittel-

barer Umgebung der Kathode an; wenn an dieser basische Reaktion eintritt, so bildet sich der Schwamm, auch wenn in der übrigen Flüssigkeit noch saure Reaktion herrscht. *W. O.*

73. Zur Geschichte der Kältemischungen von E. O. v. Lippmann (Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, Heft 33). Der mit sorgfältigen und von ungemein ausgedehnter Litteraturkenntnis zeugenden geschichtlichen Arbeiten schon wiederholt hervorgetretene Verfasser hat in dem vorliegenden Aufsatze das Thema der Kältemischungen von seinen chinesischen und indischen Anfängen ab bis zum Anfange dieses Jahrhunderts durchgeführt. Wie wir das bei ihm schon gewöhnt sind, hat er dabei eine Fülle neuen und lehrreichen Materials beigebracht, das auch durch die Frische und Anmut der Form den Leser gewinnt. *W. O.*

74. Physikalisch-chemische Untersuchungen über die molekularen Konzentrationsverhältnisse des Blutserums von St. Bugarszky und F. Tangl (Arch. f. d. ges. Physiologie **72**, 531—565. 1898). Von folgenden Tieren: Pferd, Rind, Schwein, Schaf, Hund, Katze wurde durch Abstehenlassen des vor Verdunstung geschützten Blutes reines Serum gewonnen und auf Leitfähigkeit, Gefrierpunkt, Dichte, Aschengehalt und Chlorgehalt untersucht. Aus diesen Daten wurde die molekulare Konzentration, d. h. die Gesamtzahl der Mole im Liter bestimmt. Dabei ergaben sich folgende allgemeine Verhältnisse.

Die molekulare Konzentration im Serum ist bei den verschiedenen Säugetieren nicht sehr verschieden; sie schwankt zwischen 0·285 und 0·360 Molen im Liter. Bei den einzelnen Spezies sind die Schwankungen kleiner: Pferd 0·285—0·317; Rind 0·303—0·342; Schaf 0·328—0·342; Schwein 0·313—0·360; Hund 0·297—0·354; Katze 0·325—0·351. Am konstantesten ist das Schaf. Die Dichte steht in keinem einfachen Zusammenhange mit der molekularen Konzentration des Serums.

Von den gelösten Molekeln sind $^3/_4$ Elektrolyte, und zwar so gut wie ausschliesslich anorganische; diese bedingen somit wesentlich den osmotischen Druck des Serums.

Die gesamte molekulare Konzentration der Elektrolyte ist sehr konstant, derart, dass wenn z. B. der Hauptbestandteil, das Kochsalz, abnimmt, dafür andere Salze eintreten. Im allgemeinen ist $^3/_4$ der Elektrolyte Kochsalz, das somit mehr als die Hälfte sämtlicher Molekeln ausmacht. Doch schwankt seine Menge von Fall zu Fall ziemlich beträchtlich, etwa wie 2:3; diese Schwankungen werden dann durch entgegengesetzte Schwankungen der anderen Elektrolyte nahezu kompensiert. Die Menge der anderen Elektrolyte ist gleichzeitig einigermassen ein Mass für die Alkalescenz des Blutes.

Zum Schlusse wird sachgemäss darauf hingewiesen, dass eine Bestimmung der Leitfähigkeit des Serums weit mehr Bedeutung hat, als z. B. die der Dichte oder des Aschengehaltes. *W. O.*

75. Über die thermischen Eigenschaften der gesättigten Flüssigkeiten von E. Mathias (Ann. de la Fac. des Sciences de Toulouse **12**, E. 1—17. 1898). Die bereits (**27**, 681) nach einem Auszuge referierte Abhandlung ist an der angegebenen Stelle ausführlich veröffentlicht. *W. O.*

76. Stereochemie und Vitalismus von F. R. Japp (Brit. Assoc. for the Adv. of Sc., Bristol 1898, 16 S.). Der vor der englischen Naturforscherversammlung gehaltene Vortrag, welcher vielerlei Diskussionen in englischen Zeitschriften hervorgerufen hat, behandelt die von Pasteur aufgeworfene Frage, ob die Herstellung optisch aktiver Stoffe ohne die Dazwischenkunft eines lebenden Organismus möglich sei. Gegenüber den vom Ref. gegen Pasteurs Ansicht, nach welcher ein solcher Vorgang unmöglich sei, geltend gemachten Bemerkungen (Lehrb. **1**, 492) hebt der Verf. hervor, dass Pasteur hier missverstanden worden sei, denn er habe das Gewicht darauf gelegt, dass es nicht möglich ist, eine einzelne aktive Verbindung gesondert herzustellen. Auch bei dem bekannten Verfahren der Krystallisation racemischer Verbindungen bedürfe es doch schliesslich eines intelligenten Experimentators, der die einzelnen Krystalle trenne und aussuche, und in dieser Form sei die Bethätigung eines lebenden Organismus wieder nötig.

Auch diese Wendung, so überraschend und bestechend sie auf den ersten Blick erscheint, dürfte kaum der Sache eine wesentlich andere Gestalt geben. Giebt der Verf. die synthetische Arbeit des Chemikers bis zur Herstellung des synthetischen Natriumammoniumracemats frei, wie er es zu thun scheint, so braucht dieser Chemiker seine Lösung nur sich selbst zu überlassen. Auch ohne Anwendung von Intelligenz seinerseits wird sie verdunsten und krystallisieren, und nachdem dies geschehen ist, werden die beiden aktiven Formen in getrenntem Zustande neben einander liegen. Wenn er auf gut Glück, ganz ohne Kenntnis der Asymmetriebeziehungen einen beliebigen von seinen Krystallen herausnimmt und ihn in eine übersättigte Lösung seines Racemats bringt, so wird er ausschliesslich rechte, bez. linke Substanz erhalten, und wenn er unter Vernichtung der Mutterlauge mit immer neuen Mengen seiner synthetischen racemischen Verbindung so verfährt, so kann er beliebige Mengen der einen Form allein herstellen. Auch könnte er seine Mutterlaugen durch Erhitzen ihrer Säure auf 180° immer wieder racemisieren und so schliesslich seine Substanz bis zu einem beliebigen Grade der Annäherung an die Vollständigkeit in die eine aktive Form verwandeln.

Man kann die Frage noch von anderer Seite betrachten. Im allgemeinen wird man annehmen können, dass die Bildung von Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom die beiden Bestandteile nur dann zu gleichen Teilen geben wird, wenn sie in einem asymmetrischen Mittel erfolgt. Durch einen Zufall, nicht durch einen Akt der Wahl kann aber in der eben geschilderten Weise einem Chemiker, der von diesen Dingen nichts weiss, eine asymmetrische Lösung in die Hand fallen; erzeugt er in einer solchen Lösung einen Stoff mit asymmetrischem Kohlenstoff, so bildet sich eine der beiden Formen vorwiegend, d. h. das von Pasteur für unmöglich Gehaltene geschieht.

Ein weiterer Punkt ist, dass auch in der anorganischen Natur derartige Zufälle wirksam gewesen zu sein scheinen. Bei seinen berühmten Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und dem Drehvermögen bemerkt Herrschel, dass linke Krystalle etwa zweimal so häufig von ihm beobachtet seien, als rechte. Wenn man nicht eine Mitwirkung lebender Substanz bei der Bildung der Quarzkrystalle annehmen will, wird man zugeben müssen, dass auch in der anorganischen Natur einseitige Bildung asymmetrischer Gebilde möglich ist

Das prinzipielle Übersehen beim Verf. scheint das zu sein, dass die Wahrscheinlichkeitsbeziehung zwar für den Fall, dass sehr viele einzelne Ereignisse gleicher Art geschehen, die gegen einander enantiomorph sind, gleich viele rechte

und linke Fälle erwarten lässt, dass aber kein Beweis dafür erbracht werden kann, dass ein bestimmtes derartiges Ereignis wirklich unendlich viele Male vorgekommen sei oder vorkommen müsse. Solange aber diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, ist auch die strikte Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung nicht zulässig, und das Ergebnis kann sowohl eine Kompensation der entgegengesetzten Dinge, wie ein Überschuss der einen Art sein. *W. O.*

---

77. **Zur Geschichte des Schiesspulvers und der älteren Feuerwaffen** von E. O. v. Lippmann (Zeitschr. f. Naturwiss. **71**, 295—346. 1898). Der Verfasser beschenkt die chemische Litteratur in der vorliegenden ausführlichen Abhandlung mit einer überaus interessanten, mit erstaunlicher Schriftenkenntnis durchgeführten Studie über den genannten Gegenstand. Da sich ein Auszug durch die Beschaffenheit der Arbeit verbietet, so muss ein Hinweis auf die sehr lesenswerte Abhandlung genügen. *W. O.*

---

78. **Über die aliphatischen Alkoholnitrile und ihre Abkömmlinge** von L. Henry (Mém. Acad. Belg. 1898, 226 S.). Die ungemein umfassende Arbeit über die Verbindungen, welche gleichzeitig Hydroxyl und die Cyangruppe enthalten, ist zwar in erster Linie von chemischem Interesse, doch bringen die zahlreichen Messungen der Dichten und Siedepunkte vieler nahverwandter Stoffe auch für die Stöchiometrie dieser Eigenschaften wertvolles Material. Insbesondere ergeben sich neue Beispiele für den vom Verf. bereits mehrfach hervorgehobenen, die Flüchtigkeit erhöhenden Einfluss, den die Nachbarschaft zweier negativer Gruppen in der Molekel ausübt. *W. O.*

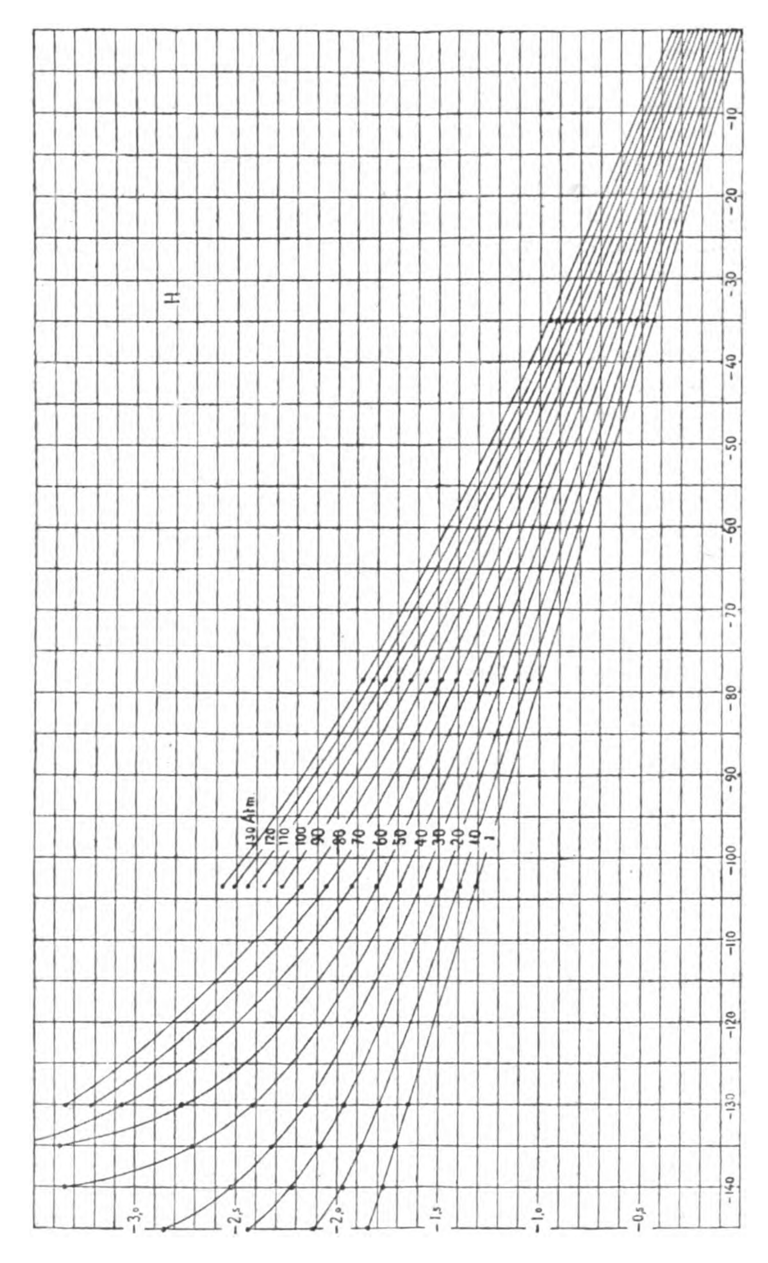
---

79. **Über die farbigen Abbildungen der Emissionsspektra** von H. Erdmann (Naturwiss. Rundschau 1898, No. 37). Der Verf. hat neue Zeichnungen der wichtigsten Spektren ausgeführt, welche nach Möglichkeit die Erscheinung so veranschaulichen, wie sie sich in einem gewöhnlichen Spektralapparate darstellen. Eine Skala zur Reduktion auf Wellenlängen ist dazu gezeichnet.

Die in der That sehr schön gelungenen Tafeln stellen folgende Spektren dar: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Argon (drei Spektren); ferner Natrium, Lithium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Calcium, Strontium, Baryum, Indium, Thallium. *W. O.*

---

80. **Über die Abkühlung der Luft durch die nichtumkehrbare Ausdehnung** von A. W. Witkowski (Bull. Ac. Krakau, Juli 1898). Behufs einer besseren Einsicht in die Vorgänge, welche beim Lindeschen Apparat zur Luftverflüssigung eintreten, hat der Verf. auf Grund der Messungen von Amagat über die Kompressibilität und seiner eigenen (**21**, 168) über die spezifische Wärme und die Ausdehnung der Luft die Temperaturen berechnet, welche für gegebene Entspannungen eintreten. Diese ergeben sich aus der beistehenden Figur, welche die Werte $H = U + Pv$, die bei der Thomson-Jouleschen Anordnung konstant bleiben, darstellt. Ist Luft unter dem Drucke p bei der Temperatur T gegeben, und verlangt man, die Temperatur T' zu wissen, die bei einer Entspannung auf p' eintritt, so hat man nur durch den Punkt (p, T) eine Parallele zur T-Axe zu ziehen, bis sie die Kurve für p' trifft; der Durchschnitt giebt die gesuchte Temperatur T'.



Wie man sieht, laufen die Kurven zusammen und scheinen sich in einem bei hoher Temperatur und geringem Drucke liegenden Punkte zu schneiden. Mit Hilfe der Formel von van der Waals wird dieser Punkt durch Extrapolation berechnet und gleich einer Atmosphäre und $T = 500^\circ$ gefunden. Die Bedeutung dieses Punktes

ist, dass von dort ab sich die Luft durch Entspannen erwärmen würde, wie es der Wasserstoff thut.

Die Näherung der Kurven bei niedrigen Temperaturen und hohen Drucken, die sich im Diagramm erkennen lässt, führt ferner zu dem Ergebnis, dass eine solche Umkehr der Temperaturänderung auch in diesen Gebieten eintreten kann, und dass es daher nicht zweckmässig sein würde, den Anfangsdruck über einen gewissen Betrag hinausgehen zu lassen. Der von Linde gewählte Druck von 200 Atm. ist als zweckmässig zu bezeichnen, nur würde, nachdem die Temperatur an der Entspannungsstelle auf — 140° gegangen ist, der Druck ohne Nachteil auf 60—80 Atm. reduziert werden können. *W. O.*

---

81. Unsichtbare Vorgänge bei elektrischen Gasentladungen von H. Ebert (Sitzungsber. Münch. Akad. 28, 497—529. 1898). Durch einen Hochfrequenztransformator wurden elektrische Entladungen in eine einfache cylindrische Röhre geschickt, welche langsam ausgepumpt wurde; gleichzeitig wurden die Konstanten des Stromes gemessen. Während von dem Augenblicke der Ausbildung der Glimmlichtschichten ab mit abnehmendem Druck die Stromstärke steigt, und die Elektrodenspannung sinkt, tritt bei allen Röhren und allen Gasen eine Umkehr in dem Momente ein, wo sich die beiden Dunkelräume in der Mitte begegnen. Bei diesem Umkehrdrucke ist die Stromstärke ein Maximum, die Spannung und der Energieverbrauch ein Minimum; gleichzeitig bildet sich die Schichtung aus. Die Umkehrdrucke sind von der Natur des Gases abhängig; sie sind der „mittleren Weglänge" ungefähr umgekehrt proportional, nämlich Wasserstoff 1·80 mm, Luft 0·96, Kohlenoxyd 0·99, Kohlendioxyd 0·75 mm. Da die beiden Dunkelräume in der Röhre sich im Wechselstrome nach einander ausbilden, so hat offenbar das Gas durch die erste Entladung eine Änderung erfahren, welche während der zweiten noch wirksam ist, also eine zeitliche Dauer besitzt.

Durch eine grosse Mannigfaltigkeit verschiedener Versuchsanordnungen wird die hieraus sich ergebende Anschauung, dass von der Kathode eine Änderung des Gases ausgeht, durch welche dessen Verhalten gegen die Entladung wesentlich modifiziert wird, und welche eine gewisse Dauer besitzt, weiter bestätigt; auch sucht sich der Verf. auf Grund einer von Riecke (Wied. Ann. **63**, 220) aufgestellten Theorie von den beobachteten Einzelheiten Rechenschaft zu geben, und findet dies an der Hand jener Theorie ausführbar. *W. O.*

---

82. Die Rolle der Ionisation bei der Giftwirkung der Metallsalze; Kupfersulfat und Penicillium glaucum von L. Maillard (Bull. Soc. Chim. **21**, 26—29. 1899). Durch eine zufällige Beobachtung, dass in einer kupfersulfathaltigen Eiweisslösung, die aus einem mit Ammoniumsulfat gefällten Eiweiss hergestellt worden war, sich Penicillium glaucum ziemlich reichlich entwickelt hatte, obwohl sonst Kupferlösungen sich als ein starkes Gift erweisen, wurde der Verf. zu der Untersuchung geführt, ob diese Giftwirkung nicht durch das in ziemlich grosser Menge vorhandene Ammoniumsulfat aufgehoben worden sei. Die grosse Menge SO_4-Ionen, die dadurch in die Flüssigkeit gekommen waren, konnten den Dissociationszustand des Kupfersalzes in so hohem Masse herabgedrückt haben, dass an Stelle der giftigen Ionen das nichtgiftige ungespaltene Salz getreten war. Versuche,

die mit Lösungen von Kupfer- und Ammoniumsulfat in verschiedenen Verhältnissen neben einer passenden Nährlösung angestellt wurden, ergaben, dass sich die schädliche Wirkung des Kupfers in der That durch den Zusatz von Ammoniumsulfat aufheben lässt. Der Verf. macht sich hier selbst den Einwand, dass dies auch von der Nährwirkung des Ammoniumsalzes herrühren könne, bemerkt aber dazu, dass letzteres sich bei allen Versuchen in zu grossem Überschusse vorgefunden habe, als dass eine Vermehrung oder Verminderung einen Einfluss hätte haben können. Indessen beabsichtigt er, entsprechende Versuche zu machen, in denen durch die Anwendung anderer Sulfate dieser Einwand ausgeschlossen wird. (Kupferacetat, das verhältnismässig wenig dissociiert ist, und daher durch andere Acetate noch stärker beeinflusst wird, würde sich für den Versuch besonders empfehlen. Ref.) *W. O.*

---

83. Die chemische Natur des Cassiusschen Goldpurpurs von R. Zsigmondy (Lieb. Ann. 301, 361—387. 1898). Wegen der Löslichkeit des Goldpurpurs in Ammoniak hatte Berzelius angenommen, dass darin Gold in einem oxydierten Zustande enthalten sei. Durch den Nachweis der kolloidalen Lösungen des Goldes (28, 179) wurde dieser Einwand hinfällig, und schon Schneider hat die Löslichkeit des Goldpurpurs darauf zurückgeführt, dass es sich um ein Gemenge der Hydrosole von Gold und Zinnsäure handelt.

Eigene Versuche ergaben, dass beim Behandeln eines goldreichen (40·3%) Purpurs mit konzentriertem Ammoniak nichts in Lösung ging; als dann aber die Masse ausgewaschen wurde, ging nach Entfernung des meisten Ammoniaks das Ganze in Lösung und bildete eine klare Flüssigkeit, die erst nach einem halben Jahre das Gelöste absetzte. Aus derselben liess sich das noch vorhandene Ammoniak fast vollständig wegkochen; der Rest ging beim Kochen mit Kali fort, und dies liess sich mit Alkohol wegwaschen, ohne dass das Präparat seine Löslichkeit verlor. Das Ammoniak hat also die Eigenschaft, den festen Kolloidstoff zu verflüssigen; eine Salzbildung findet nach dem Verf. nicht statt. Die Lösung verhält sich in allen Beziehungen wie die eines echten Kolloids.

Die Zinnsäure, die man durch Behandeln einer Lösung von Zinnchlorür mit Luft und Auswaschen des Niederschlages erhält, zeigt ganz ähnliche Eigenschaften; sie ist für sich nicht in Wasser löslich, wird es aber in kolloidalem Zustande auf Zusatz einer Spur Alkali oder Ammoniak. Sie enthält keine wesentlichen Mengen Chlor und ist also kolloidale Zinnsäure.

Wenn man Lösungen dieser kolloidalen Zinnsäure mit solchen von kolloidalem Gold vermischt, so erhält man eine klare Flüssigkeit, die auch auf Zusatz von Elektrolyten zunächst klar bleibt, dann aber langsam (schnell beim Kochen) richtigen Goldpurpur fallen lässt.

Durch die Gegenwart der kolloidalen Zinnsäure werden somit die Eigenschaften des kolloidalen Goldes verändert; namentlich geht es nicht mehr durch blosses Trocknen in den unlöslichen Zustand über. Dies Verhalten ist allgemein: eine Lösung, die zwei gemengte Kolloide enthält, zeigt andere Reaktionen, als der Summe der Bestandteile entsprechen würden. *W. O.*

---

84. Über die Beziehung der Oberflächenspannung und des spezifischen Gewichtes einiger wässeriger Lösungen zu ihrem Ionisationszustande von

E. H. Archibald (Trans. Nov. Scot. Inst. of Science **9,** 335—347. 1897—98). Auf Grund eigener Dichtebestimmungen, sowie der Messungen von Rother (Wied. Ann. **21,** 576) hat an den Lösungen von Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kupfersulfat, Kaliumchlorid und Natriumchlorid hat der Verf. die Dichten und die Oberflächenspannungen als Summen der den Ionen, sowie der nichtdissociierten Anteilen der Salze zuzuschreibenden Einzelwerte darzustellen versucht. Es hat sich ergeben, dass dies im Umfange der vorhandenen Fehlergrenzen möglich war. Die Verdünnungen gingen von 2 bis 20 Liter. *W. O.*

---

85. **Über die Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen, welche Kupferkaliumsulfat und Gemische äquimolekularer Mengen von Zink- und Kupfersulfat enthalten** von E. H. Archibald (Trans. Nov. Scot. Inst. of Science **9,** 307—320. 1897—98). Während sowohl Gemische der beiden Alkalisulfate, wie auch der beiden Vitriole Leitfähigkeiten zeigen, welche von den nach der Dissociationstheorie berechneten nur innerhalb der Fehlergrenzen abweichen, treten bei den Lösungen des Kupferkaliumsulfats Unterschiede in solchem Sinne auf, dass die beobachteten Leitfähigkeiten immer kleiner sind, als die berechneten. Bei 1·3-fach normalen Lösungen beträgt der Unterschied 6·38 % und wird mit steigender Verdünnung schnell kleiner, um bei einer Verdünnung von 10 l zu verschwinden. Der Verf. schliesst daraus wohl mit Recht, dass in den konzentrierteren Lösungen sich noch gewisse Mengen des Doppelsalzes im nichtzersetzten Zustande befinden, die bei steigender Verdünnung zerfallen. Am meisten spricht für diese Auffassung, dass die anderen Salze bei den gleichen Konzentrationen völlig additive Lösungen geben. *W. O.*

---

86. **Über die Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Kalium-Magnesiumsulfat** von T. C. Mc Kay (Trans. Nov. Scot. Inst. of Science **9,** 348—355. 1897—98). Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen mit denen der vorigen ganz überein. *W. O.*

---

87. **Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel** von E. C. Franklin und C. A. Kraus (Amer. Chem. Journ. **20,** 820—836. 1898). Es wurde eine sehr grosse Zahl von Stoffen auf ihre Löslichkeit in flüssigem Ammoniak untersucht. Die Beobachtungen fanden in Dewarschen Gefässen unter gewöhnlichem Druck statt. Von den Ergebnissen seien die folgenden angeführt. Von den Elementen gehen die Alkalimetalle, ferner Jod, Phosphor, Schwefel und Selen in Lösung. Unter den Salzen zeigen sich die Nitrate und Nitrite am leichtesten löslich, dann folgen die Jodide, Bromide, Chloride. Durch die Gegenwart von Ammoniumnitrat in der Flüssigkeit wird die Löslichkeit häufig erhöht.

Bei den organischen Verbindungen sind die Paraffine unlöslich, die anderen Verbindungen dagegen meist löslich, und zwar die niederen Glieder reichlicher, als die höheren. Die zweibasischen Säuren der Fettreihe sind unlöslich. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind wenig löslich, abnehmend mit steigendem Molekulargewicht. Mehr lösen sich die Halogenabkömmlinge und Nitroderivate; Amidverbindungen und Phenole sind reichlich löslich.

Es wurden auch einige Versuche unter Druck bei etwas höherer Temperatur

angestellt. Dabei ergab sich, dass in vielen Fällen die Löslichkeit sehr stark zunimmt, so bei Schwefel und Benzol. Im ersten Falle scheinen chemische Verbindungen zu entstehen. *W. O.*

---

88. **Die Absorption.** Zweite Abhandlung: **Die Bildung der Gels und ihre Struktur** von J. M. van Bemmelen. (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 14—36. 1898). Wesentlich im Anschlusse an die Arbeiten von Bütschli über die Wabenstruktur der quellbaren Stoffe sucht sich der Verf. Rechenschaft von den Vorgängen bei der Bildung der Gels (vgl. **23**, 169) zu geben. Er betont die (gegenwärtig nach des Ref. Vorgange wohl allgemein anerkannte) Stetigkeit des Zusammenhanges zwischen Flüssigkeiten und amorphen festen Stoffen und unterscheidet zwei Fälle der Trennung zweier Flüssigkeiten, bez. amorpher Stoffe voneinander. Im einen Falle scheidet sich die Flüssigkeit nach der Sättigung in Gestalt von Tröpfchen aus, im anderen in Gestalt von Häuten. Makroskopisch zeigt sich letzteres bei der Schaumbildung, mikroskopisch als Wabenstruktur. Dieser zweite Fall bedingt die Gelbildung. Ein solches besteht hiernach aus einem wabigen Gerüst, in welchem sich eine beweglichere Flüssigkeit befindet. Die beiden Flüssigkeiten stehen zu einander in derselben Beziehung, wie die beiden gegenseitig gesättigten Lösungen eines teilweise mischbaren Flüssigkeitspaares. Beide Anteile haben verschiedene Zusammensetzung und daher im allgemeinen auch verschiedene Lichtbrechung, die sich in dem Opalisieren des Gels sichtbar macht, wenn sie mittelgross ist. Sehr grosse Verschiedenheit bewirkt kreideartiges Aussehen, sehr geringe Durchsichtigkeit. Infolge dieser Beschaffenheit darf man die Gels nicht als chemische Verbindungen auffassen; sie folgen nicht dem Gesetze der multiplen Proportionen. Insbesondere ist, wenn einer der Bestandteile des Gels flüchtig ist, sein Dampfdruck eine stetige Funktion der Zusammensetzung.

Die übrigen bekannten Eigenschaften der Gels lassen sich alle mit der Annahme der Wabenstruktur in Übereinstimmung bringen. So der Ersatz der einen Flüssigkeit im Gel durch eine andere, die Diffusion dabei, die Auspressbarkeit, die Entstehung von luftgefüllten Räumen bei der Austrocknung u. s. w.

(Es lässt sich sonach ein Gel als ein Gebilde auffassen, in welchem die gewöhnlich sehr unbedeutende Oberflächenenergie relativ gross geworden ist und die Beschaffenheit der Erscheinungen wesentlich mit bestimmt. Ref.) *W. O.*

---

89. **Die Absorption.** Dritte Abhandlung. **A. Die Hohlräume, die beim Entwässern des Hydrogels der Kieselsäure entstehen. B. Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloide. C. Die Umsetzung von krystallinischen Hydraten in amorphe Substanzen (Absorptionsverbindungen)** von J. M. van Bemmelen (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 98—146. 1898). Es werden Erweiterungen und Fortsetzungen der früher (**23**, 169) referierten Abhandlung gegeben, deren Ergebnisse die folgenden sind.

Die Koagulation oder Gelbildung lässt sich betrachten als eine Trennung der ursprünglichen Flüssigkeit in ein Gewebe aus Kieselsäure, die Wasser absorbiert enthält, und in Wasser, das in dem Gewebe eingeschlossen ist.

Das Wasser hat aus dem Gel anfänglich einen Dampfdruck, der von dem des reinen Wassers bei gleicher Temperatur nicht wesentlich verschieden ist. Von 25 Molen ab nimmt der Druck merklich ab, und das Gel geht aus dem halb-

flüssigen Zustande in den glasartigen über, doch bleibt bis zum „Umschlag" (**23**, 170) die Masse gleichförmig; erst beim Umschlag treten wasserleere Hohlräume auf.

Das Gel der Kieselsäure erleidet hierbei nichtumkehrbare Zustandsänderungen, nach denen es weniger Wasser unter gleichen Umständen aufnimmt. Dies ist nicht allgemein: die Gels von Eiweiss, Gelatine, Agar bleiben umkehrbar.

Der Umschlag kann als eine neue Koagulation aufgefasst werden, indem ein neuer Kolloidstoff von geringerem Wassergehalt entsteht, in welchen Wasser im Zustande geringerer Bindung als vorher eingeschlossen ist. Daher wird wieder der Dampfdruck wenig abhängig vom Gehalt, wie es die Beobachtung gezeigt hat. Das neue Gewebe zieht sich aber nicht zusammen, wie das frühere, wenn es Wasser verliert, sondern es bilden sich Hohlräume.

Das Kieselsäuregel erfährt eine langsame Abschwächung des Absorptionsvermögens, wahrscheinlich dadurch, dass das Gewebe immer wasserärmer und gröber wird. In der Glühhitze verschwindet das Absorptionsvermögen ganz; das Gewebe zieht sich dabei so weit zusammen, dass alle Hohlräume verschwinden. Diese Eigenschaft kommt allen hitzebeständigen Gels zu.

Kolloidale Stoffe können sich unter geeigneten Verhältnissen in krystallinische verwandeln. Auch der umgekehrte Übergang ist an den Hydraten der Thonerde und der Beryllerde beobachtet worden. Erhitzt man sie über 200°, so nehmen sie die Eigenschaften der Kolloide an, indem nicht mehr ihr Dampfdruck unabhängig vom Zersetzungsgrade bleibt, sondern sich stetig mit dem Wassergehalte ändert.

W. O.

---

90. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung des flüssigen Ammoniaks von E. C. Franklin und C. A. Kraus (Amer. Chem. Journ. **20**, 836—853. 1898). Das flüssige Ammoniak wurde in einem Dewarschen Gefäss mittels einer eingelegten Platindrahtspirale, durch die ein passender elektrischer Strom geleitet wurde, im Sieden erhalten; um konstante Zahlen zu erhalten, musste das Sieden ziemlich lebhaft gemacht werden. Ausserdem erwies sich die Temperatur auch bei reinem Ammoniak von der Höhe der siedenden Flüssigkeit abhängig, wohl infolge des hydrostatischen Druckes der Flüssigkeit; es wurde deshalb bei den Beobachtungen eine entsprechende Korrektur angebracht. Da man das wegkochende Ammoniak nicht wieder verflüssigen und in den Apparat zurückfliessen lassen konnte, so wurde nach jeder Bestimmung der ganze Apparat gewogen, um die im Augenblicke vorhandene Menge des Lösungsmittels zu erfahren. Hierzu war eine Wage unmittelbar über dem Apparate aufgestellt worden, an der dieser mit einem Drahte aufgehängt war, so dass die Wägung bequem und schnell ausgeführt werden konnte.

Aus den beobachteten Temperaturerhöhungen wurde die Konstante

$$\frac{\text{Gewicht des Lösungsmittels} \times \text{Erhöhung} \times \text{Molekulargewicht}}{\text{Gewicht des gelösten Stoffes}}$$

berechnet. Die Ergebnisse sind:

Wasser: konstanter Wert, Mittel 340.

Äthyl- und Propylalkohol gleichfalls 340 im Mittel; bei sehr konzentrierten Lösungen des letzteren nimmt der Wert ab.

Phenol: konstant gleich 300.

Brenzkatechin: 320, mit der Konzentration abnehmend.

Resorcin: konstant gleich 350.

Hydrochinon unregelmässig.

Zucker beginnt mit normalen Werten um 300, die mit der Konzentration stark zunehmen.

Harnstoff: normal, dann abnehmend. Pyridin ebenso, desgleichen Anilin.

Essigsäure reagiert auf Flüssigkeit und bildet Acetat. Die Konstante ist zu klein. Benzol giebt kleine Werte, rund 250; doch scheint die Konstante in sehr verdünnten Lösungen zuzunehmen.

Für Salze wurde die Konstante, entgegen den Erwartungen, ziemlich klein gefunden. Da die Lösungen gute Leiter der Elektrizität sind, so war das Gegenteil erwartet worden, entsprechend der eingetretenen Dissociation. Es wird beabsichtigt, die Verhältnisse bei Salzen genauer zu untersuchen.

Die Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak geben Konstanten, die etwa zweimal kleiner sind, als die der anderen Stoffe. Dies deutet darauf hin, dass die entstehenden Verbindungen zwei Atome Metall in der Molekel enthalten.

W. O.

---

91. Über den Einfluss der Elemente auf die optische Aktivität des Amylradikals von A. Brjuchonenko (Journ. f. prakt. Chemie **59,** 45—52. 1899). Geleitet von der Theorie vom „Asymmetrieprodukt“ hat der Verf. die Schwefelverbindungen des aktiven Amyls hergestellt und auf ihr Drehvermögen untersucht. Es ergab sich, dass dieses viel grösser war, als sich nach der genannten Theorie erwarten liess. Ganz besonders grosse Werte wurden gefunden, als aus dem Amylsulfid das Disulfid hergestellt wurde. Noch stärker als Schwefel wirkt Selen, Die nachstehende Tabelle zeigt die erhaltenen spezifischen Drehungen; die Präparate waren anscheinend noch nicht einheitlich.

Amylalkohol	— 4·34°	— 4·40°
Amylmerkaptan	+ 3·95	
Amylsulfid	+ 13·75	+ 24·52
Amyldisulfid		+ 72·48 — 73·64°

Es wurde untersucht, ob vielleicht eine Polymerisation vorlag, doch ergab sich das normale Molekulargewicht.

Der Schwefel übt, wie zu erwarten, seine grosse Wirkung nur aus, wenn er mit dem Amyl chemisch verbunden ist. Als das Sulfid in Schwefelkohlenstoff aufgelöst und Schwefel zugesetzt wurde, ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Drehung, wie ohne Schwefel. *W. O.*

---

92. Zur Kenntniss der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen von F. Förster und F. Jorre (Journ. f prakt. Chem. **59,** 53—101. 1899). Obwohl bereits Gay-Lussac in seiner klassischen Arbeit über die Verbindungen des Chlors mit den Basen die wichtigste Erscheinung bei der Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate, nämlich dass diese der Hauptsache nach erst eintritt, nachdem ein Überschuss von Chlor zugegen ist, klar ausgesprochen hat, ist seitdem die falsche Ansicht, dass hierfür wesentlich die Temperatur und die Konzentration massgebend sei, allgemein verbreitet gewesen; auch die Arbeit von Lunge und Landolt (Chem. Industrie 1885, 344), welche jene Angaben bestätigte, hat keine Beachtung gefunden.

Die Verff. haben zunächst gleichfalls bestätigt, dass selbst recht konzentrierte Hypochloritlösungen, wenn sie nur noch alkalisch sind, nur sehr langsam Chlorat bilden. Im Licht wird der Vorgang beschleunigt; daneben wird immer ein Teil in anderer Richtung durch die Abgabe von freiem Sauerstoff zersetzt. Diese Nebenreaktion wird durch die Gegenwart verschiedener Metalloxyde, insbesondere Kupfer- und Kobaltoxyd sehr beschleunigt. Da diese Oxyde auch höhere Oxydationsstufen bilden können, meinen die Verff., dass von einer rein katalytischen Wirkung derselben „wenigstens ohne weiteres" nicht zu reden sei.

Werden konzentrierte Hypochloritlösungen mit Chlor übersättigt, so tritt die Umwandlung in Chlorat zwar nicht augenblicklich, wohl aber mit erheblicher Geschwindigkeit ein. Die Lösung erwärmt sich freiwillig weiter, Salz scheidet sich ab, und gleichzeitig entwickelt sich ein Gas, das aus einem Gemisch von Sauerstoff und Kohlendioxyd (aus der Lauge) besteht.

In ganz derselben Weise wirkt ein Zusatz von Säure auf die schwach alkalische Hypochloritlösung, nur dass sich hierbei immer etwas Chlor entwickelt. Durch vergleichende Versuche mit Essig-, Phosphor- und Schwefelsäure wurde festgestellt, dass die Wirkung mit der Konzentration der Wasserstoffionen zunimmt, doch sind Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten nicht vorgenommen worden.

Verdünnte Hypochloritlösungen zeigen im wesentlichen das gleiche Verhalten, nur finden die Reaktionen langsamer statt.

Freie unterchlorige Säure, die nach der Methode von Balard in 8·5%-Lösung hergestellt worden war, verhielt sich recht beständig; erst beim Erhitzen begann der Übergang in Chlorsäure und gleichzeitig (wegen der Vermehrung der Wasserstoffionen) die Entwickelung von freiem Chlor. Doch verläuft die Chlorsäurebildung aus freier unterchloriger Säure so langsam, dass sie nicht als wesentliche Reaktion bei der Chloratbildung in Anspruch genommen werden kann. Auch wird die Umwandlung der freien unterchlorigen Säure durch die Gegenwart von Wasserstoffionen nicht sichtlich beschleunigt. Dagegen erfolgt schnelle Reaktion, wenn Hypochloritionen in der Lösung zugegen sind, und der Vorgang der Chloratbildung wird daher als eine Oxydation derselben durch die freie unterchlorige Säure, welche ein viel stärkeres Oxydationsmittel ist, als ihre Ionen, aufgefasst. Sie erfolgt daher etwa nach der Gleichung

$$2HOCl + ClO' = 2H^{\cdot} + 2Cl' + ClO'_3$$

oder nach

$$2ClO' + HOCl = 2Cl' + ClO'_3 + H^{\cdot}.$$

Welche von beiden Gleichungen die richtige ist, wollen die Verff. nicht entscheiden.

Die Gegenwart von Chloriden beschleunigt die Chloratbildung. Es wird gezeigt, dass Chlorionen durch die unterchlorige Säure zu Chlor oxydiert werden können; die von den Verff. daran geknüpfte Erklärung, dass diese mehr oxydierbare Stoffe vorfinde, und daher der Vorgang schneller verlaufen müsse, trifft allerdings für das Verschwinden der unterchlorigen Säure zu; die Chloratbildung aber kann durch einen solchen Vorgang nur verlangsamt werden.

Die Bildung der unterchlorigen Säure unter den bekannten Umständen beruht auf der Wechselwirkung zwischen Chlor und Hydroxyl nach der Formel

$$OH' + Cl_2 = Cl' + HOCl.$$

Aus der Gleichung lassen sich die Umstände ablesen, welche die Bildung der unterchlorigen Säure fördern oder hemmen, namentlich, wenn man berück-



sichtigt, dass diese eine sehr schwache Säure ist, deren Salze teilweise hydrolytisch gespalten sind. Insbesondere sieht man, dass beim Verschwinden der Hydroxylionen die Reaktion sich umkehren muss. Die Verff. zeigen, wie sich auf diese Weise eine grosse Anzahl empirisch gefundener Thatsachen verstehen lässt.

W. O.

---

93. Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Azo- und Hydrazokörpern von K. Elbs und O. Kopp (Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 108—113. 1898). In ein hohes Becherglas wird eine Kathode aus Nickeldrahtnetz gesetzt; als Anode dient ein Platinblech in einem Thoncylinder. Der Elektrolyt besteht aus der betreffenden Nitroverbindung, gelöst in wässerigem Alkohol; durch einen Zusatz von Natriumacetat macht man die Lösung leitend. Um die Anode kommt eine Sodalösung. Man arbeitet bei Siedehitze, die sich unter der Elektrolyse durch die Stromwärme erhält, und kann eine Stromdichte von 0·1 Amp. pro qcm anwenden, so lange noch Nitroverbindung zugegen ist, und sich nur der Azokörper bildet. Ist die Reduktion zu diesem vollständig, so entwickelt sich bei der gleichen Stromdichte Wasserstoff; um eine glatte Reduktion zum Hydrazokörpur zu haben, muss man die Stromdichte auf den vierten Teil, 0·02 bis 0·03 herabsetzen. Unter den angegebenen Umständen verlaufen die Reduktionen sehr scharf in den beiden Stufen; die Amidverbindung bildet sich dabei nur in sehr geringen, nicht in praktisch in Betracht kommenden Mengen.

An verschiedenen Beispielen wird die Anwendbarkeit des Verfahrens gezeigt, wobei sich für einige bisher schwer zugängliche Stoffe bequeme Darstellungsmethoden ergaben. *W. O.*

---

94. Studien über Zersetzungsspannungen von E. Bose (Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153—177. 1898). In eine Zersetzungszelle, die eine grosse und eine kleine Elektrode aus Platin (erstere platiniert) enthielt, und deren Form so gewählt war, dass sie einen grossen Widerstand ergab, wurde aus einer von dem Hauptstrom durchsetzten Brückenwalze ein Nebenstrom geleitet, dessen Stärke und Spannung an eingeschalteten Instrumenten beobachtet wurde. Dadurch, dass die Brückenwalze mittels eines Motors langsam gedreht wurde, konnte die Spannung stetig gesteigert werden; in bestimmten Intervallen wurde der zugehörige Strom abgelesen. Um das Potential der grossen Elektrode konstant zu erhalten (was nicht immer in wünschenswerter Weise gelungen zu sein scheint), wurde diese, wenn sie Anode war, mit Sauerstoff, im anderen Falle mit Wasserstoff durch Zuleiten der Gase gesättigt.

Bei der Elektrolyse von Gemischen ergaben die verschiedenen Ionen, die nach einander zur Abscheidung kommen, ziemlich deutliche Knickstellen der Stromspannungskurven, namentlich wenn sich feste Stoffe abschieden. Bei Gasen waren die Erscheinungen viel undeutlicher, doch fand der Verf. die Beobachtungen von Glaser (**29,** 181) bestätigt. Die sehr zahlreichen, wenn auch nicht immer ausreichend ins einzelne verfolgten Beobachtungen müssen in der Abhandlung nachgesehen werden; zu erwähnen ist, dass bei Kupfersalzlösungen zwei Zersetzungspunkte beobachtet wurden, die der Verf. auf die Abscheidung von Cuproionen und die von Cupriionen zurückführt. An Säuren beobachtete er ebensoviele Zersetzungspunkte, als diese Ionen zu bilden vermögen. *W. O.*

---

95. Zur Theorie der Bildung von Amalgamen der Alkalimetalle von A. Schöller (Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 259–261. 1898). Es war beabsichtigt worden, einen Strom von bestimmter Spannung so lange durch die Lösung eines Salzes zwischen einer Anode von Platin und einer Kathode von Quecksilber durchzuschicken, bis die durch die zunehmende Konzentration des Amalgams gesteigerte Spannung den Strom auf Null gebracht haben würde. Doch war es nicht möglich, dies Programm durchzuführen, da immer ein Reststrom hinterblieb, der die Messung der Spannung vereitelte. Deshalb wurde einfach verschieden lange Zeit elektrolysiert, das gewonnene Amalgam herausgenommen und auf seine Spannung gegen eine Normalelektrode untersucht. Zwischen dieser Spannung und der Konzentration des Amalgams, die durch Behandeln mit Salzsäure und Zurücktitrieren bestimmt wurde, ergab sich die bekannte Beziehung. Als neu ist zu erwähnen, dass bei der Untersuchung von Baryumamalgam sich dieses Metall in seiner Quecksilberlösung ebenso einatomig ergab, wie die anderen Metalle sich früher erwiesen hatten. *W. O.*

---

96. Über die Lösungswärme der flüssigen Jodwasserstoffsäure von P. G. Gottrell (Journ. Phys. Chem. **2**, 492—495. 1898). Jodwasserstoffsäure wurde in eine durch feste Kohlensäure abgekühlte Röhre geleitet, diese abgeschmolzen und in ein Kalorimeter mit 500 g Wasser gebracht. Nach dem vollständigen Temperaturausgleich über Nacht wurde das in 0·01° geteilte Thermometer abgelesen, die Röhre zerbrochen und die Temperaturerhöhung gemessen. Aus der Wägung der Röhre vor und nach dem Versuch ergab sich die Menge der Säure. So wurde für die Lösungswärme 148·3 K erhalten; durch die Berücksichtigung des in der Röhre vorhandenen gasförmigen Anteils wird dieser Betrag etwas kleiner und kommt auf 148·0 K. Die Wassermenge betrug rund 700 Mole auf ein Mol der Säure, war also gross genug, dass keine die Versuchsfehler wesentlich überschreitende Verdünnungswärme mehr in Rechnung zu ziehen ist. *W. O.*

---

97. Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO_4 im Luft- oder Sauerstoffstrome von O. Sulc (Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 332—334. 1899). Pulverförmiges Osmium wurde bei möglichst konstanter Temperatur in einem Strome von Luft oder von Sauerstoff erhitzt und der Gewichtsverlust von Zeit zu Zeit durch Wägung festgestellt. In der Stunde verloren die angewandten Mengen von 1·5 bis 2 g in Luft, bei 212° 0·07 % bei 270° 2·5 %; in Sauerstoff bei 170° 0·026 %, bei 215° 1·0 %. Vergleicht man die Zahlen für die annähernd gleichen Temperaturen von 212°, bez. 215°, so stehen sie im Verhältnis 1:15. Nach dem Gesetze der Massenwirkung wäre, falls die Versuchsumstände im übrigen vergleichbar waren, das Verhältnis 1:25 zu erwarten gewesen, da sich zwei Mole Sauerstoff an der Bildung eines Mols des Tetroxyds beteiligen. *W. O.*

---

98. Über neue organische Metallverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntnis der Metalliake von F. Blau (Monatsh. f. Chemie **19**, 647—689. 1898). Bei der Beschreibung der Eigenschaften des $\alpha\alpha$-Dipyridyls (Monatsh. f Chem. **10**, 372) war mitgeteilt worden, dass sich dieses mit Ferrosalzen zu rotgefärbten Verbindungen vereinigt, die sehr beständig sind und Farbstoffeigenschaften haben. Sie

enthalten, wie jetzt dargelegt wird, drei Mole Dipyridyl auf ein Eisen, haben also die Zusammensetzung $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_2$ und sind die Salze eines zweiwertigen Kations, des Tridipyridylferroions, welches in Bezug auf das Ferroion sehr wenig dissociiert sind. Schwefelalkalien greifen nur langsam an und zerstören nicht vollständig, ebenso verhalten sich Alkalien, die erst die Base selbst frei machen. Auch verdünnte Säuren wirken in der Kälte langsam ein, wobei ebenfalls Gleichgewichtszustände eintreten, denn das Dipyridyl wirkt auch auf saure Ferrosalze ein.

Durch sehr kräftige Oxydationsmittel bildet sich ein dreiwertiges Kation von derselben Zusammensetzung, welches blaue Salze liefert und äusserst leicht zu dem zweiwertigen reduziert wird.

Die Eigenschaft, solche Verbindungen zu liefern, scheint nur Stoffen zuzukommen, welche zwei Stickstoffatome in der *o*-Stellung enthalten; so wurden ganz ähnliche mit *αα*-Phenanthrolin, (Strukturformel mit N N), erhalten, das der Verf. nach der Skraupschen Methode aus *o*-Phenylendiamin und noch besser aus *o*-Amidochinolin herstellte.

Die Salze des zweiwertigen Tridipyridylferroions sind meist leicht löslich, lassen sich aber durch die gleichnamigen Alkalisalze leicht aussalzen und erscheinen in roten, schön geformten, kleinen Krystallen. Mit Bromwasser wird ein amorphes Perbromid erhalten.

Die freie Base kann in wässeriger Lösung durch Baryt aus dem Sulfat erhalten werden, die zu einer roten, teilweise zersetzten Masse eintrocknet, leicht Kohlensäure anzieht und Zinkhydroxyd aus Zinksalzen fällt.

Das dreiwertige Ion wird durch starke Salpetersäure, Chlorwasser, Permanganat quantitativ aus dem zweiwertigen erhalten; Chromsäure oxydiert nicht, Wasserstoffhyperoxyd reduziert das dreiwertige Ion unter Sauerstoffentwickelung. Auch durch Licht wird Reduktion bewirkt.

Ganz ähnliche Beobachtungen wurden mit den Eisenverbindungen des *α*-Phenantrolins gemacht; das zweiwertige Kation ist gelblichrot gefärbt; die Ferriverbindung ist auch blau. Aus Ferrisalzen und Dipyridyl, bez. Phenantrolin entstehen diese dreiwertigen Ionen nicht, sondern andere Verbindungen, die noch nicht untersucht sind.

Ähnliche Verbindungen entstehen ferner mit Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Kadmium, Chrom. Die beiden ersten Metalle verhalten sich ganz wie Eisen; beim Kupfer entstehen zwei Verbindungen mit einem Mol und mit zweien; die erste ist bei weitem die beständigere. Die anderen Verbindungen sind nur qualitativ geprüft.

Für die Deutung der Konstitution dieser Verbindungen findet der Verf. die Theorie von Werner allseitig geeignet.

Diese ganze Reihe von Vorgängen ladet sehr zu physikochemischen Studien ein.

W. O.

---

99. Über Umlagerungen bei ungesättigten Säuren von R. Fittig (Lieb. Ann. **304**, 117—339. 1899). Wenn auch an dieser Stelle nicht auf die mannigfaltigen chemischen Verhältnisse eingegangen werden kann, welche in der Abhandlung von Fittig und den sich anschliessenden von zehn seiner Schüler dargelegt worden sind, so soll doch nicht versäumt werden, auf die vielfachen katalytischen Reaktionen hinzuweisen, welche bei dieser Gelegenheit beobachtet worden



sind. Die Arbeiten beziehen sich auf eine Stoffgruppe, deren am besten bekannten Repräsentanten die Brenzcitronensäuren: Citrakon-, Itakon- und Mesakonsäure sind. An diese schliesst sich noch ein vierter Typus, der Atikonsäure genannt worden ist. Durch Einführung verschiedener Substituenten sind zahlreiche derivierte Säuren dieser Typen hergestellt worden, an denen sich die Allgemeinheit der Reaktionseigentümlichkeiten jedes Typus nachweisen liess.

Die Säuren gehen durch Destillation in die Anhydride der Citrakonsäuren über. Die Citrakonsäuren verwandeln sich unter dem katalytischen Einflusse äusserst geringer Brommengen in wasserfreien Lösungsmitteln im Sonnenlicht sehr schnell in die entsprechenden Mesakonsäuren. Da letztere meist viel schwerer löslich sind, so scheiden sie sich alsbald ab; als Lösungsmittel dient am besten Chloroform. Die Umwandlung geht sehr weit, ist aber, wie es scheint, niemals ganz vollständig, und in einigen Fällen kann man sogar die umgekehrte Umwandlung nachweisen. Es handelt sich also wohl um Vorgänge mit Gegenreaktion, bei denen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Da für diesen hierbei nur die gelösten Anteile in Betracht kommen, so wird durch den angegebenen Löslichkeitsunterschied der Anschein einer sehr kleinen Gleichgewichtskonstante erweckt, während der wahre Wert ganz wohl bei gleicher Grössenordnung der beiden Formen liegen kann.

Die Wirkung kommt dem Brom zu, Bromwasserstoff ist ohne Wirkung. Die Reaktion kann also nicht in abwechselnder Anlagerung und Abspaltung von Bromwasserstoff bestehen. Auch dem Brom darf man eine solche Rolle nicht zuschreiben, denn die als Zwischenprodukt anzunehmende Citradibrombrenzweinsäure geht weder für sich, noch neben Citrakonsäure in Mesakonsäure über: ebenso wird sie nicht durch Brom im Sonnenlichte verändert. Es liegt also eine ausgeprägte Katalyse vor.

Die Ita- und Citrakonsäuren gehen beim Erhitzen in Anhydride über, welche sich ineinander umwandeln können, und sich mit einander in ein Gleichgewicht stellen, das von beiden Seiten in gleicher Weise erreicht wird. Dieses Verhalten erklärt gewisse gegenseitige Umwandlungen dieser Säuren, die bisher unverständlich gewesen waren, insbesondere die Bildung der Itakonsäuren aus den Citrakonsäuren durch Erhitzen mit Wasser auf 150°. Bei dieser Temperatur bilden die Citrakonsäuren schon merkliche Mengen Anhydrid auch in wässeriger Lösung (weshalb sie auch mit den Wasserdämpfen destillierbar sind), während die Itakonsäuren es nicht in merklicher Menge thun. Das gebildete Citrakonanhydrid lagert sich zum Teil in das der Itakonsäure um, welches durch das Wasser verseift wird. Auf diese Weise muss schliesslich fast nur Itakonsäure übrig bleiben.

Durch Kochen der Salze mit starken Laugen werden hauptsächlich Mesakonsäuren gebildet, und zwar scheinen die Citrakonsäuren erst Itakonsäuren zu bilden, welche weiter in die Mesakonsäuren übergehen. Auch dieser Uebergang wurde (wie theoretisch von allen in Lösung verlaufenden zu fordern ist) als ein unvollständiger erkannt, da auch die umgekehrte Umwandlung möglich ist und sich an geeigneten Beispielen nachweisen lässt.

Auch solche Itakonsäuren, welche die Umwandlung in die entsprechenden Mesakonsäuren nicht nachweisbar erkennen lassen, erleiden beim Kochen mit Natronlauge eine Umlagerung, die zu einer Gruppe neuerer Säuren führt, welche Atikonsäuren genannt werden. Der Uebergang ist auch in diesem Falle nicht vollständig und lässt sich umkehren.

Durch verdünnte Schwefelsäure oder auch Bromwasserstoffsäure werden endlich einbasische Laktonsäuren gebildet, die als Parakonsäuren bezeichnet worden sind, und die durch Verseifung ihrer Ester mit Natriumäthylat sich in die Natriumsalze der zugehörigen Itakonsäuren verwandeln.

Versucht man, sich über diese mannigfaltigen Verhältnisse einen Überblick zu verschaffen, so werden zwei Prinzipien sich als Führer bewähren. Erstens können alle Umlagerungen natürlich nur zu Stoffen führen, die beständiger sind, als die Ausgangsstoffe. Die Reihe der Beständigkeiten ist aber eine andere für die freien Säuren, als für die Salze, d. h. die entsprechenden Anionen, und dadurch kann man scheinbar entgegengesetzte Umwandlungen bewirken. Zweitens aber entsteht bei den Umwandlungen in erster Linie nicht der unter den vorhandenen Umständen beständigste Stoff, sondern der nächstliegende, d. h. von den beständigeren der wenigst beständige. Hält man sich diese Regeln (von denen die erste sich noch durch Konstitutionsbeziehungen präzisieren und inhaltreicher machen lässt) vor Augen, dann ist es möglich, nicht nur die vorhandenen Verhältnisse zu übersehen, sondern man wird auch einen brauchbaren Führer zur Ermittelung neuer präparativer Methoden haben.

Anhangsweise sei noch bemerkt, dass sich in diesen Arbeiten häufig Angaben finden, wonach die Löslichkeit der Säuren durch die Gegenwart anderer sehr stark in dem Sinne beeinflusst werde, dass sie viel löslicher erscheinen, als im reinen Zustande. Ein solches Verhalten ist, im Falle der Zusatz nicht so erheblich ist, dass er die Natur des Lösungsmittels wesentlich ändert, theoretisch nicht leicht zu verstehen, und es wäre daher von Interesse, ein oder das andere Beispiel solcher anormaler Löslichkeitsbeeinflussung genauer zu studieren.

W. O.

---

100. Über Praseodym und seine wichtigsten Verbindungen von K. v. Scheele (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 310—326. 1898). Aus der Abhandlung ist die Bestimmung des Atomgewichtes zu erwähnen, welche durch die Überführung des Oxyds in das Sulfat bewerkstelligt wurde. In fünf Bestimmungen wurde aus 3·4039 g Oxyd 5·8883 Sulfat erhalten, woraus $Pr = 140{\cdot}40$ folgt. *W. O.*

---

101. Über Praseodidym und Neodidym von B. Brauner (Proc. Chem. Soc. 1898, 70). Es wird eine vorläufige Mitteilung über die Atomgewichte der beiden Elemente gemacht, nach welcher $Nd = 143{\cdot}4$—$143{\cdot}6$ und $Pr = 140{\cdot}8$ gefunden wurde. Diese Angaben sind eine willkommene Bestätigung der Messungen von Jones (**28**, 742). *W. O.*

---

102. Die Lipasen von Hanriot (Rev. gén. de Chimie pure **1**, 23—28. 1899). In verschiedenen Geweben kommt ein Ferment vor, welches Fette zu spalten vermag. Zum Zwecke genauerer Untersuchung wurde als Reagens Monobutyrin benutzt, das durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin, Verdünnen mit Wasser, Sättigen mit Soda, Ausziehen mit Äther und Destillieren unter Druckverminderung gewonnen worden war. Die Verbindung löst sich in Wasser auf und lässt die eingetretene Spaltung an dem Sauerwerden der vorher neutralisierten Flüssigkeit erkennen.

Das Ferment ist am bequemsten in Blutserum zugänglich; am reichlichsten

ist es im Blut des Aals enthalten. Ein Tropfen dieses Serums genügte, um 0·173 g Monobutyrin zu zersetzen. Die Wirkung wird durch Erhitzen zerstört, dagegen nicht durch Antiseptika; bei der Dialyse geht das Ferment nicht durch die Membranen. Es hat also die gewöhnlichen Eigenschaften der Fermente.

Durch Zusatz von Natriumkarbonat zu der Flüssigkeit wird die Wirkung der Lipase sehr gesteigert. Mit steigender Temperatur nimmt die Wirkung bis 60° zu, darüber hinaus ab; bei 65° ist sie bereits fast Null. Die verseifte Menge ist der Menge des Ferments anfänglich proportional; ob der Reaktionsverlauf erster Ordnung ist, wie hier zu erwarten, wurde leider nicht untersucht.

Durch Fällen auf Calciumphosphat, das in der lipasehaltigen Lösung erzeugt wurde, liess sich diese einigermassen isolieren, da sie, wie andere Fermente, an dem Niederschlage haftete. Durch Behandeln desselben mit Kohlensäure ging sie in Lösung. Doch konnte auf diese Weise nie eine Lösung erhalten werden, die mehr Lipase enthalten hätte, als die ursprüngliche Flüssigkeit. Das Ferment ist also wenig beständig.

Die verseifende Wirkung der Lipase macht sich nicht nur den Glycerinestern gegenüber geltend, sondern ebenso allen anderen wasserlöslichen Estern. Gleiche Mole der verschiedenen Äthylester der Fettsäuren ergaben folgende Geschwindigkeiten der Zersetzung: Formiat 41, Acetat 17, Propionat 9, Isobutyrat 7, Pelargonat Spur. Die Zahlen erinnern an die entsprechenden Verschiedenheiten in der Verseifungsgeschwindigkeit (**13**, 560).

Lipasen aus verschiedenen Quellen zeigen Unterschiede, z. B. im Temperaturkoëffizienten, so dass man die Existenz verschiedener Lipasen (oder verschiedener Beimengungen, von denen die Wirksamkeit der Lipase beeinflusst wird, Ref.) annehmen muss.

W. O.

---

103. Notiz über das Atomgewicht von Praseodym und Neodym von H. C. Jones (Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 339—341. 1899). Unter Bezug auf die Bestimmung der fraglichen Atomgewichte durch Scheele (Referat 100) und Brauner (Ref. 101) wird die Uebereinstimmung der neueren Messungen hervorgehoben und betont, dass die ursprünglichen Angaben von Auer v. Welsbach sicher falsch sind. Dies ergiebt sich aus folgender Übersicht:

	Welsbach	Brauner	Scheele	Jones
Pr	143·6	140·95	140·4	140.45
Nd	140·8	143·63		143·6

wonach von allen späteren Forschern $Pr = 140$ bis 141 gefunden worden ist.

W. O.

---

104. Die Beziehung zwischen natürlicher und magnetischer Drehung der Polarisationsebene von W. A. Wright und D. A. Kreider (Amer. Journ. of Soc. **6**, 416—427. 1898). Es wurde versucht, ob die Umwandlung der aktiven Weinsäure in das inaktive Gemisch von Traubensäure und nicht spaltbarer Weinsäure, beim Erhitzen mit Waser auf 175°, wie es von Jungfleisch beobachtet worden ist, dadurch beinflusst werden kann, dass man den Vorgang sich in einem magnetischen Felde vollziehen lässt. Zu diesem Zwecke wurden die Röhren mit der Substanz in Spulen aus isoliertem Neusilberdraht gebracht, in denen durch einen Strom von einigen Ampère gleichzeitig das erforderliche magnetische Feld

und die Temperatur hervorgebracht wurde. Doch konnte keinerlei Einfluss der gedachten Art beobachtet werden: die resultierenden Produkte waren immer inaktiv, ob man von der drehenden Weinsäure oder der nicht drehenden Traubensäure ausging.

Ebensowenig konnte ein Einfluss des Feldes auf die Drehung von Natriumchloratkrystallen, die unter dessen Einwirkung entstanden waren, nachgewiesen werden. Zwar schienen gerade die ersten Versuche ein Vorherrschen der einen Form ganz deutlich anzuzeigen; als aber die Versuche wiederholt wurden, erwies sich dies als ein Zufall, der sich später nicht wiederholte.

Bei der gleichen Gelegenheit wiederholten die Verfasser die Versuche von Kipping und Pope über den Einfluss gleichzeitig vorhandener aktiver Stoffe in der Lösung. Doch auch in diesem Falle ergaben wiederholte Versuche widersprechende Resultate, so dass sie die Beobachtungen der Genannten für zufällige erklären (**29**, 169).

Dagegen konnte (worüber namentlich in der älteren Litteratur mehrfache Nachrichten vorliegen) ein Einfluss des magnetischen Feldes auf die Anordnung der sich ausscheidenden Krystalle beobachtet werden. Die Krystalle traten immer an den Stellen am reichlichsten auf, wo das Feld am stärksten war. Diese Wirkung wurde noch bedeutend gesteigert, als statt des unmagnetischen Natriumchlorats das magnetische Ferrosulfat genommen wurde. *W. O.*

---

105. Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amiden und Estern durch Alkalien von E. Fischer (Ber. **31**, 3266—3277. 1898). An einem ziemlich ausgedehnten Beobachtungsmaterial wird gezeigt, dass unter sonst vergleichbaren Verhältnissen die Verseifung um so schwieriger stattfindet, je mehr der zu verseifende Stoff zur Salzbildung Neigung zeigt. Es verseift sich mit anderen Worten ein Anion viel schwerer, als ein neutraler Stoff. Da die Verseifung durch den Einfluss des negativen Hydroxyls bewirkt wird, so lassen sich für dessen Wechselwirkung mit einem neutralen Stoff einerseits, mit einem negativen Ion anderseits dieselben Betrachtungen anwenden, welche zum Verständnis der grossen Erschwerung für die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms zweibasischer Säuren (**9**, 553) geführt haben, worauf den Verfasser nach dessen Mitteilung van't Hoff hingewiesen hat. *W. O.*

---

106. Über die Wirkung des Lichtes auf die Verbindung des Broms mit Wasserstoff bei hoher Temperatur von J. H. Kastle und W. A. Beattie (Amer. Chem. Journ. **20**, 159—163. 1898). Da nach einer Angabe von Amato sich Chlorknallgas auch im unmittelbaren Sonnenlichte bei — 120° nicht verbindet, so wurde vermutet, dass die bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkliche Verbindbarkeit zwischen Brom und Wasserstoff bei höherer Temperatur merklich werden könnte. Es wurden deshalb Glaskugeln mit Wasserstoff gefüllt, der durch flüssiges Brom geleitet worden war, und abgeschmolzen. So wurden sie in den Dampf von siedendem *o*-Toluidin (196°) gehängt, und teils im Dunkeln, teils im Sonnenlichte beobachtet. Es ergab sich unzweifelhaft, dass die Entfärbung im Sonnenlichte viel schneller vor sich ging, doch wurden keine messenden Versuche angestellt.

Auch schon bei 100° glauben die Verfasser eine deutliche Reaktion im Sonnenlichte beobachtet zu haben, doch behalten sie sich hierüber noch genauere Prüfung vor. *W. O.*

---

107. Ein bequemer Gaserzeuger und eine Einrichtung zum Auflösen von Salzen von Th. W. Richards (Amer. Chem. Journ. **20**, 189—195. 1898). Der Gasentwickler beruht auf dem Prinzip, dass die gesättigte Flüssigkeit von der frischen Lösung durch die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte getrennt gehalten wird. Es werden verschiedene Formen entsprechender Apparate beschrieben; der einfachste ist folgendermassen zusammengesetzt.

In einem grösseren Cylinder, der die reagierende Lösung, z. B. verdünnte Säure enthält, steht aufrecht ein Cylindertrichter mit langem Stiel, der den festen Stoff über einigen Glasbrocken enthält, und in seiner mittleren Höhe mit einigen Löchern versehen ist. Über ihn ist in umgekehrter Stellung ein zweiter Cylindertrichter gestülpt, dessen Stiel mit einem Hahn versehen ist. Unten ist der grosse Glascylinder mit einem Auslauf versehen, um die gebrauchte Flüssigkeit abzuziehen.

Die Wirkung beruht darauf, dass die Lösung beim Öffnen des Hahnes erst den äusseren Trichter füllt und dann in den inneren zu den festen Stoffen dringt. Dort findet die Reaktion statt, und die verbrauchte Lösung sinkt durch den Stiel des inneren Trichters nach unten. Schliesst man den Hahn, so verdrängt das entstehende Gas die Säure, und der Apparat wartet auf weiteren Gebrauch. Als besonderen Vorzug seines Apparates bezeichnet der Verfasser die Konstanz des Druckes.

Der innere Teil des beschriebenen Apparates, d. h. der Trichter mit den seitlichen Öffnungen erweist sich als nützlich, wenn man viele Lösungen herzustellen hat. Man braucht nur das Salz in groben Stücken in diesen Trichter zu thun und in das Lösungswasser zu stellen; die gesättigte Lösung geht nach unten, und die Auflösung vollzieht sich schnell, da immer frisches Wasser mit dem Salze in Berührung kommt. *W. O.*

---

108. Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Zinks von H. N. Morse und H. B. Arbuckle (Amer. Chem. Journ. **20**, 195—202. 1898). Durch die Entdeckung von Richards und Rogers, dass geglühte Oxyde, die durch Zersetzung der Nitrate erhalten worden sind, bedeutende Mengen Stickstoff und Sauerstoff enthalten können, war eine Atomgewichtsbestimmung von Morse und Burton (Ref. **3**, 142) zweifelhaft geworden, und die Wiederholung der Arbeit erschien nötig. Sie wurde in ganz derselben Weise durchgeführt, nur dass die gewogenen Mengen Oxyd in einem mit der Quecksilberluftpumpe verbundenen Apparate mit verdünnter Säure aufgelöst wurden, wobei die entwickelten Gase gesammelt und analysiert wurden. Die Gase bestanden ausschliesslich aus Stickstoff und Sauerstoff; andere Stoffe konnten auch spektroskopisch nicht entdeckt werden. Ihre Menge betrug durchschnittlich 0·3% vom Gewicht des Oxyds.

Das Atomgewicht ergab sich im Mittel von acht Versuchen zu $Zn = 65{\cdot}457$; unterlässt man die Korrektion für das absorbierte Gas, so würde 65·328 folgen.

Die Zahl stimmt nahezu vollkommen mit dem älteren Wert von Richards, weicht aber um 0·053 von dessen neuerer Zahl ab.

---

109. Über den Geschmack und die Affinität der Säuren von J. H. Kastle (Amer. Chem. Journ. 20, 466—471. 1898). Veranlasst durch die Mitteilung von Richards (28, 173) berichtet der Verfasser, dass er vor längerer Zeit ähnliche Versuche angestellt hat, und durch andere hat anstellen lassen. Das Ergebnis ist im allgemeinen das gleiche, wie es Richards erhalten hat: der saure Geschmack folgt derselben Ordnung, wie die Dissociation. Nur sind die Einzelergebnisse viel abweichender voneinander, da nicht sowohl Übung in der Beurteilung der Geschmacksempfindung angestrebt wurde, als vielmehr zahlreiche einzelne Beobachter herangezogen wurden, um persönliche Beeinflussung auszuschliessen. *W. O.*

---

110. Das Atomgewicht des Kadmiums von H. N. Morse und H. B. Arbuckle (Amer. Chem. Journ. 20, 536—542. 1898). Obwohl Richards und Rogers bei ihren Untersuchungen über die Gegenwart von Gasen in hocherhitzten Metalloxyden im Kadmiumoxyd kein Gas gefunden hatten, war ein solcher Einfluss bei den Versuchen von Morse und Jones nicht ausgeschlossen, da diese eine viel niedrigere Temperatur angewendet hatten, um der Verflüchtigung von Kadmiumoxyd vorzubeugen. In der That wurde auch bei entsprechenden Versuchen die Gegenwart absorbierter Gase in dem weniger erhitzten Oxyde nachgewiesen, und es wurde nötig, die Bestimmungen vollständig zu wiederholen.

Das Verfahren war das gleiche, wie bei der Neubestimmung des Atomgewichts des Zinks (Ref. 108). Die Menge des Gases im erhitzten Oxyd war bemerkenswert konstant: 0·25 ccm in jedem Gramm. Der Mittelwert der angestellten neun Versuche ist $Cd = 112{\cdot}377$. Ohne die Korrektur wegen der vorhandenen Gase würde sich 112·084 ergeben.

Auch hier konnte nur Stickstoff und Sauerstoff in dem Gase gefunden werden. *W. O.*

---

111. Eine Tabelle der Atomgewichte von Th. W. Richards (Amer. Chem. Journ. 20, 543—553. 1898). Der Verfasser veröffentlicht diese Tabelle, die zunächst für den häuslichen Gebrauch in seinem Laboratorium hergestellt worden war, um einen Beitrag zu der endlichen Regelung der Wahl der geeignetsten Werte zu liefern. Die gewählten Werte weichen zuweilen nicht unerheblich von denen ab, welche Clarke (23, 187) in seinem Buche berechnet hat; es wird dies dem Umstande zugeschrieben, dass jene Rechnung mehr vom Standpunkte des Mathematikers durchgeführt ist, während für die neue Rechnung wesentlich das Urteil über die chemische Zweifellosigkeit der Methode massgebend gewesen ist.

Beim Vergleich mit der neuerdings von der deutschen chemischen Gesellschaft herausgegebenen Tabelle wird man mit Befriedigung wahrnehmen, dass das Urteil der deutschen Kommission fast überall mit dem des amerikanischen Kollegen, der sich bereits eine autoritative Stellung in Atomgewichtsfragen erworben hat, und in diesem Punkte vermutlich zur Zeit mehr Erfahrungen besitzt, als ein anderer lebender Forscher, auf das beste übereinstimmen.

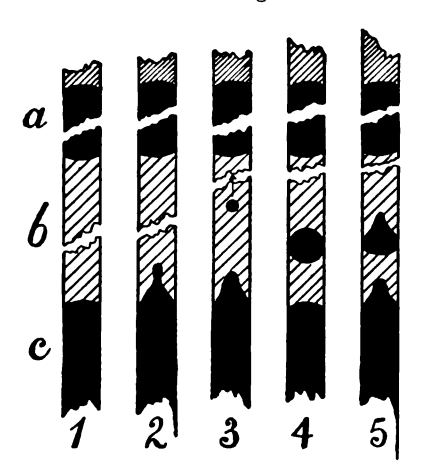
Eine besondere Sorgfalt beansprucht die Dezimalenfrage. Die deutsche Kommission hat im Hinblick auf die wünschenswerte allgemeine Einigung so wenig Dezimalen anzuwenden beschlossen, als mit der Rücksicht auf die Forderungen einer für die gewöhnlichen Zwecke jedenfalls ausreichenden Genauigkeit nur zu vereinigen war. Denn sie musste sich sagen, dass die Schwierigkeit der Einigung

mit der Zahl der Dezimalen in einem sehr bedenklichen Verhältnisse zunehmen musste. Vielleicht empfiehlt es sich, diesen Standpunkt festzuhalten, da schon der erste Versuch gezeigt hat, dass eine Einigung auf dieser Basis zu den ausführbaren Dingen gehört. *W. O.*

---

112. Die Kompressibilität der Kolloide, mit Anwendungen auf die Gallerttheorie des Aethers von C. Barus (Amer. Journ. of Soc. **6**, 285—298. 1898). Um das Verhalten von Lösungen unter hohem Druck ungestört durch Trennungen der abgesetzten Bestandteile infolge von Schwerewirkungen studieren zu können, ist der Plan gefasst worden, die Lösung durch Zusatz eines Kolloids daran zu verhindern. Die Anwendung des Gedankens war davon abhängig, dass durch das Kolloid die Eigenschaften der Lösung nicht wesentlich geändert würden, und dadurch ergab sich eine Veranlassung, das Verhalten der Kolloide unter hohem Druck zu studieren.

Während eine entsprechende Untersuchung an kolloidalen flüssigen Lösungen das zu erwartende Ergebnis erkennen liess, dass die Kolloide nur in geringem Masse die Kompressibilität beeinflussten, zeigten die erstarrten Lösungen von Gelatine und ähnlichen Stoffen sehr auffallende Erscheinungen, die von der auftretenden Formelastizität herrührten. Diese sind in der beistehenden Figur dargestellt, wie sie in einer Kapillaren auftreten, wenn der Druck durch einen Quecksilberfaden auf das erstarrte Kolloid übertragen wird. Der Quecksilbermeniskus dringt in Gestalt einer Spitze vor, nimmt dann eine instabile Form an und schleudert schliesslich eine kleine Kugel ab, die mit grosser Geschwindigkeit bis zu 20 cm durch die erstarrte Gallerte schiesst. Hält man den Druck konstant, so folgt ein zweiter Tropfen, und so fort bis zu einem Dutzend. Wird der Druck aufgehoben, so begeben sich die Tröpfchen wieder an die Oberfläche des Quecksilbers zurück und sammeln sich dort nach einigen Stunden an.



Um die Natur der wirkenden Kräfte kennen zu lernen, wurde ein Quecksilbertropfen am Meniskus abgelöst, bevor der Druck angelassen wurde. Der Tropfen war anfangs ellipsoidisch geformt; er spitzte sich unter dem Einflusse des Druckes an dem vom Quecksilber abgewandten Ende zu und explodierte dann in etwa 15 Tröpfchen, die mit ausserordentlicher Anfangsgeschwindigkeit (einige m/sec) sich in Bewegung setzen; die Geschwindigkeit nimmt sehr schnell ab und geht in ein langsames Kriechen über.

Die Erklärung beruht auf der Überlegung, dass es sich hier um elastische Kräfte des starren Kolloids handelt. Durch den Druck des Quecksilbers wird zunächst die Oberfläche deformiert, indem der Umfang des Gelatinecylinders an der Wand der Glasröhre festgehalten wird. Dieser Druck setzt sich vermutlich nur wenige cm in die Masse fort, so lange diese unverletzt ist. Bei steigendem Druck muss sie zuerst in der Axe nachgeben, wo der Widerstand am kleinsten ist; dort wird

die Masse zertrümmert, und der Quecksilbertropfen wird durch den vorhandenen starken Druck fortgerissen. Der Druck verschwindet in einiger Entfernung vom Meniskus wieder, da die in der Axe liegende zertrümmerte Gelatine den Druck nicht wie eine Flüssigkeit, sondern etwa wie Sand fortpflanzt. Auch wird die Masse sich bald wieder zu einem stetigen festen Körper wieder verschmelzen. Diese letztere Eigenschaft ist wahrscheinlich die Ursache davon, dass das Abschiessen der Quecksilbertröpfchen sich mehrfach wiederholt.

Der Verfasser benutzt schliesslich diese interessanten Beobachtungen dazu, eine mögliche Auffassung der mechanischen Erscheinungen als Folgen entsprechender Eigenschaften des Äthers zu skizzieren. Diese beruht wesentlich auf der grossen Verschiedenheit im elastischen Verhalten der Gallerte im ganzen und im zertrümmerten Zustande und der Fähigkeit, sich unter der Wirkung des Druckes wieder zusammenzuschweissen.

Eine etwas eingehendere Entwickelung hierüber findet sich in „Science“ **8,** 681—685. 1898. *W. O.*

---

113. Über die spezifische Wärme einiger Metalle bei tiefen Temperaturen von U. Behn (Wied. Ann. **66,** 237—244, 1898). In Bädern sehr tiefer Temperatur, die mittels flüssiger Luft, bezw. des Gemisches von fester Kohlensäure und absolutem Alkohol hergestellt waren, wurden Metallcylinder abgekühlt, dann an einem Faden in ein Wasserkalorimeter übergeführt, und aus dessen Temperaturänderung in der üblichen Weise die Werte der mittleren spezifischen Wärme für das betreffende Temperaturintervall berechnet. Die thermoelektrisch kontrollierte Temperatur der Bäder betrug im Mittel — 186°, bezw. — 79°, die Zimmertemperatur + 18°. Die Ergebnisse sind folgende (bezogen auf Wasser von Zimmertemperatur):

Mittlere spez. Wärme zwischen	*Pb*	*Pt*	*Ir*	*Pd*	*Cu*	*Ni*	*Fe*	*Al*
+ 18° u. — 79°	0·0300	0·0311	0·0303	0·0567	0·0883	0·0983	0·0999	0·195
+ 18° u. — 186°	0·0296	0·0293	0·0282	0·0528	0·0796	0·0857	0·0853	0·173

Von diesen Metallen waren namentlich *Pt*, *Ir*, *Pd* sehr rein; die Abnahme der spezifischen Wärme mit sinkender Temperatur ist um so grösser, je grösser die spezifische Wärme selbst. Graphische Darstellung der Resultate unter Einbeziehung der anderweit für das Intervall + 18° bis + 100° bekannten Werte führt zu der Vermutung, dass die spezifischen Wärmen der verschiedenen Metalle bei dem absoluten Nullpunkt den gleichen Grenzwert erreichen, während bekanntlich mit steigender Temperatur die Atomwärmen sich einander nähern. Die Versuche werden fortgesetzt. (Dass jener Grenzwert gleich Null sei, möchte auch Ref. auf Grund seiner theoretischen Überlegungen (Wied. Ann. **64,** 519) bezweifeln; übrigens sind kürzlich nach der gleichen Methode von C. C. Trowbridge (Science **8,** 6, 1898, Naturw. Rundschau **13,** 446, 1898) nicht unwesentlich grössere Werte der spezifischen Wärmen gefunden worden, nämlich zwischen + 13° und — 181·4° für:

Cu 0·0868 *Fe* 0·0914 *Al* 0·1833)

Wiedeburg.

---

114. Bestimmung des Spannungskoëffizienten und der Differenz des Ausdehnungskoëffizienten und Spannungskoëffizienten der Luft von W. Hoffmann (Wied. Ann. **66**, 224—236, 1898). Die Beobachtung mit dem Luftthermometer (Jollyscher Form) wird dadurch von den Schwankungen des äusseren Luftdruckes unabhängig gemacht, dass man zur Druckmessung ein vertikal verschiebbares Barometerrohr verwendet; es fand sich für trockne, kohlensäurefreie Luft der Spannungskoëffizient im Mittel zu 0·0036696. Schaltet man zwischen die zum eigentlichen Luftthermometergefäss führende Kapillare und die Druckmessvorrichtung noch eine Glasbirne von passendem kleineren Volumen, die man auf 0° erhält, so kann man mit demselben Apparat neben dem Spannungskoëffizienten auch den Ausdehnungskoëffizienten bei nahe konstantem Druck bestimmen; endgültige Werte sind aber noch nicht angegeben. *Wiedeburg.*

---

115. Die anomale Dispersion von Cyanin von R. W. Wood (Phil. Mag. (5) **46**, 380—386, 1898). An dünnen Prismen aus festem Cyanin, die durch Schmelzen und Pressen des Farbstoffes hergestellt waren, hat Verf. Messungen der Dispersion vorgenommen, ähnlich wie Pflüger (**19**, 166 und **27**, 673), aber nur ausserhalb des Absorptionsstreifens; er verspricht weitere eingehende Untersuchungen.

Wiedeburg.

---

116. Experimentaluntersuchung über elektrische Dispersion einiger organischer Säuren, Ester und von zehn Glassorten von K. F. Löwe (Leipz. Inaug.-Diss. 1898, Wied. Ann. **66**, 390—410 und 582—596, 1898). Für eine Anzahl organischer Flüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstante ε bei schnellen Schwingungen (einer Wellenlänge von 75 cm entsprechend) Drude bestimmt hat (**23**, 267), wurde der Wert der gleichen Grösse bei Anwendung ziemlich langsamer Schwingungen (ε_∞) nach der Nernstschen Methode an denselben Präparaten ermittelt. Im Gegensatz zu den elektrometrischen Beobachtungen Tereschins (**3**, 363) fanden sich für die Fettsäure- und Benzoësäureester die Werte von ε_∞ den von Drude gegebenen Werten ε sehr naheliegend, so dass gemäss der Drudeschen Theorie anomale elektrische Absorption nicht zu erwarten ist, die schon Drude nicht nachweisen konnte. Die für 20 weitere organische Flüssigkeiten aus der Differenz $\varepsilon_\infty - \varepsilon$ berechneten Absorptionskoëffizienten stehen im allgemeinen in genügender Übereinstimmung mit den von Drude direkt beobachteten Werten.

Akonitsäureester und Benzalmalonsäureester, für die Drude ein Maximum der Dielektrizitätskonstante (bei 43°) bezw. ein Ansteigen derselben und ein Maximum des Absorptionskoëffizienten (bei 35°) gefunden hatte, zeigen bei langsamen Schwingungen durchgängig bis 70° Abnahme der Dielektrizitätskonstante.

Um die bisher in den Angaben über die elektrische Dispersion von Glas bestehenden Widersprüche zu klären, wurden für 10 von Schott und Gen. gelieferte wohldefinierte Glassorten, die zumeist schon von Starke untersucht sind (**24**, 183), die Werte der Dielektrizitätskonstante nach Starkes Einschaltungsverfahren sowohl mit langsamen, als mit schnellen Schwingungen bestimmt (nach Nernsts, bezw. nach Drudes zweiter Methode).

Es fand sich für alle Gläser (mit nur einer zweifelhaften Ausnahme) anomale Dispersion, die Werte von ε_∞ zwischen 5·52 und 9·14, die von ε zwischen 5·05 und 7·70. Anomale elektrische Absorption, auf die danach zu schliessen ist, liess sich

freilich direkt nicht nachweisen, wie denn auch schon Drudes Versuche hinsichtlich der Absorption bei festen Körpern Besonderheiten anzuzeigen scheinen. Auch eine deutliche Beziehung der elektrischen Dispersion zur optischen ist nicht vorhanden.

Durch theoretische Erörterungen auf Grund der Anschauung von der Superposition der elektrischen Verschiebungs- und Leitungsströme in Halbleitern zeigt Verf. endlich, dass die Anwendung der Starkeschen Einschaltungsmethode zur Bestimmung der Dielektritätskonstante fester Körper auf solche Stoffe zu beschränken ist, deren Leitfähigkeit eine für die jeweilig benutzte Schwingungszahl angebbare, mit ihr steigende Grenze nicht überschreitet. *Wiedeburg.*

---

117. **Zur Kenntnis der Dispersion im elektrischen Spektrum** von E. Marx (Göttinger Inaug.-Diss. 1898. Wied. Ann. **66**, 411—434 und 597—622, 1898). Die Versuche des Verf. bezwecken, die bisher vorliegenden Angaben über elektrische Dispersion durch Messungen im Spektralgebiet von 2 bis 75 cm Wellenlänge zu ergänzen. Um sehr kurze elektrische Drahtwellen (von 4 cm) zu erzeugen, ändert Verf. den Drudeschen Apparat (**23,** 267) dahin ab, dass die Rundung der Sekundärleitung den eigentlichen (Blondlotschen) Erreger erst in grösserem Abstand umgiebt, so dass letzterer seine Eigenschwingungen freier entfalten kann, während sich bei geringem Abstand die von Drude beobachteten erzwungenen Schwingungen von 12 cm Wellenlänge ergeben. Zur Beobachtung dienen Righische Silberstreifenresonatoren. Für Wellen von 36 und 53 cm Länge kam ganz die Drudesche Anordnung zur Verwendung; namentlich bei absorbierenden Stoffen liess sich die Beobachtung dadurch wesentlich erleichtern, dass die als Indikator dienende Zehnderröhre durch einpolige Verbindung mit einem zweiten Induktorium dauernd schwach erregt wurde.

Die bisher mitgeteilten Beobachtungen des Verf. beziehen sich auf Benzol, Wasser und Äthylalkohol; als Quadrat des elektrischen Brechungsexponenten n (bei 17°) fand sich im Mittel:

	bei etwa 4 cm	36 cm	53 cm
für Benzol	3·83	2·572	2·425
für Wasser	85·00	82·50	83·73
für Äthylalkohol	8·80	?	20·64

(1% Wassergehalt des Alkohols kann den Wert von n^2 um 35% steigern, viel stärker als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre.) Durch Verbindung seiner Resultate mit den von anderen Beobachtern für andere Wellenlängen genügend sicher ermittelten Werten von n gelingt es nun dem Verf., für die genannten drei Stoffe die Dispersionskurve (n als Funktion der Schwingungsdauer T) innerhalb eines ziemlich weiten Spektralgebiets festzulegen. Sie zeigt in jedem der drei Fälle einen anderen, charakteristischen Verlauf. Benzol muss zwischen 1 und 4 cm ein Maximum von n besitzen, anomaler Dispersion im Gebiet unterhalb 1 cm entsprechend, während oberhalb 4 cm und ebenso im ultraroten und optischen Gebiet die Dispersion normal ist, d. h. n mit wachsendem T abnimmt. Bei Wasser weist n mehrere Maxima und Minima auf, die gesetzmässig verteilt sind derart, dass sie annähernd in Doppeloktaven einer Grundschwingung von 0·4 cm Wellenlänge mit immer schwächer werdenden Unterschieden aufeinanderfolgen. Dehnt man diese empirische Regel auf noch kürzere Wellen aus, so folgt, dass im Ultra-

roten die Absorptionsstreifen (die jedesmal zwischen einem Maximum und einem Minimum von n anzunehmen sind) sehr dicht liegen müssen, was die grosse Adiathermansie des Wassers und die besondere Grösse seiner Dielektrizitätskonstante erklären würde; ein bei etwa 5 μ thatsächlich bekannter Absorptionsstreifen entspricht der obigen Regel. Äthylalkohol endlich weist durchweg anomale Dispersion auf. Mit der Ausdehnung seiner Messungen auf andere Alkohole u. s. w. ist Verf. beschäftigt, es scheint hier anomale und normale Dispersion gemischt aufzutreten wie beim Benzol.

Jedenfalls versprechen solche Ermittelungen der charakteristischen Dispersions- (und Absorptions-)Kurven wohldefinierter Stoffe manche Erfolge; einer Wiedergabe der beobachteten Kurven durch die Formeln der elektromagnetischen Theorie stehen freilich noch manche Schwierigkeiten entgegen. *Wiedeburg.*

---

118. **Über Stromverzweigung an Zwischenkörpern** von J. Stark (Wied. Ann. **66**, 245—268, 1898). Ausgehend von den Erscheinungen, die eine „Doppelplatte“ aus zwei kongruent mit einander verlöteten verschiedenen Metallen in einem elektrolytischen Leiter infolge ihrer eigenen elektromotorischen Erregung und unter Mitwirkung eines fremden Stromes zeigt, bespricht Verf. die mannigfaltigen Fälle von Stromverteilung, die durch die Anwesenheit von (metallischen) „Zwischenplatten“ in einem galvanischen Element oder einer Zersetzungszelle hervorgerufen werden. Die Verteilung des Niederschlages, bezw. der Auflösung an einer solchen Zwischenplatte lässt sich benutzen, um durch einfache Versuche die unter gegebenen Umständen vorhandene Stromverteilung nachzuweisen. *Wiedeburg.*

---

119. **Über die Oberflächenspannung des Quecksilbers** von J. Stöckle (Wied. Ann. **66**, 499—522, 1898). **Die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Gase** von G. Meyer (ebda. 523—529). Durch optische Ausmessung des Krümmungsradius im Scheitel eines aus einer horizontalen Öffnung hervorgepressten Quecksilbertropfens wurde die Oberflächenspannung von Quecksilber unter verschiedenen Umständen bestimmt; sie fand sich im Vakuum (im *Hg*-Dampf) konstant, und zwar zu 44·4 mg/mm, in Gasen zeigt sie sich an frischen Oberflächen grösser als im Vakuum, um allmählich zu dem obigen Vakuumwert abzunehmen, und zwar sehr rasch in Wasserstoff, langsam in Stickstoff, eine Erscheinung, die Verf. einer Verdichtung von Gas auf der *Hg*-Fläche zuschreibt, wobei freilich unerklärt bleibt, warum in allen Gasen nahezu derselbe (Vakuum-) Wert erreicht wird. — Um die umittelbar nach eingetretener Berührung von *Hg* und Gas vorhandene Oberflächenspannung zu bestimmen, die nach der obigen Methode nicht schnell genug beobachtet werden kann, benutzt Meyer zur Messung die Wellenlängen der auf der Oberfläche eines aus elliptischer Öffnung ausfliessenden *Hg*-Strahles auftretenden Schwingungen; es fanden sich, wie erwartet, noch grössere Werte als bei Stöckle, der grösste (**56**, 5) im Fall der Berührung mit Wasserstoff. *Wiedeburg.*

---

120. **Nachtrag zur Mitteilung über die Auflösung von Platin und Gold in Elektrolyten** von M. Margules (Wied. Ann. **66**, 540—543, 1898). Durch passende Verwendung eines Neefschen Selbstunterbrechers hatte Verf. (**27**, 669)

die elektrolytische Auflösung von Platin, z. B. in Schwefelsäure erzielt; er giebt jetzt an, dass sie sich auch mittels eines rotierenden Kommutators erreichen lässt, der die Zersetzungszelle abwechselnd mit Strom versieht und wieder kurz schliesst; im allgemeinen (bei anderen Elektrolyten) bedarf er aber der Mitwirkung eines Gegenstromes, um die Auflösung zu bewirken.

In Salzlösungen tritt ein Angriff des Platins an beiden Elektroden ein. Von weiter untersuchten Elektrolyten zeigt besonders Phosphorsäure, aber auch Ameisen- und Essigsäure Wirkung auf die Platinanode. Bei Gold, das im Vergleich zu Platin auch durch konstanten Strom leichter löslich ist, bedarf es zur deutlichen Lösung in Kalilauge des Selbstunterbrechers. Verf. kommt wieder darauf zurück, dass der periodischen Depolarisation die Hauptbedeutung zuzuschreiben sei.

Wiedeburg.

---

121. **Magnetische Suszeptibilität von Flüssigkeiten und festen Körpern** von J. Königsberger (Wied. Ann. **66**, 698—734, 1898). Nach der etwas abgeänderten Quinckeschen Methode der Steighöhenmessung wurde die magnetische Suszeptibilität $\varkappa$ von Wasser gegen Luft bestimmt zu $-0{\cdot}800.10^{-6}$ bei 22°. Für Eisenchloridlösungen ergab sich in Übereinstimmung mit du Bois' Angaben $\varkappa$ unabhängig von der Feldstärke. Für den spezifischen Magnetismus ($\varkappa$ dividiert durch Dichte) einer Lösung lässt sich theoretisch eine lineare Abhängigkeit vom Prozentgehalt herleiten, die für eine Reihe Lösungen von para- und diamagnetischen Stoffen sich bestätigt fand. Berechnet man aus dieser Formel den spezifischen Magnetismus für das wasserfreie feste Salz, so findet sich freilich nicht immer Übereinstimmung mit den direkt beobachteten Werten, die sich dann von der Feldstärke abhängig zeigen. Die spezifischen Magnetismen der festen Alkalihaloide (ebenso berechnet) sind unter sich nahe gleich, ebenso die der Erdalkalihaloide. Durch weitere Versuche bestätigt Verf. die Angaben von Henrichsen (**2**, 548) für organische Flüssigkeiten; isomere Körper haben aber nur angenähert gleiche spezifische Magnetismen.

Für eine ganze Reihe fester Körper (Elemente, Verbindungen, einaxige Krystalle, auch Glassorten) wurden die Werte von $\varkappa$ derart bestimmt, dass ihre Drehungen um eine vertikale Axe beobachtet wurden, wenn sie, in zwei verschiedene Flüssigkeiten von bekanntem $\varkappa$ tauchend, der Einwirkung eines magnetischen Feldes ausgesetzt wurden. Aus den Ausschlägen lässt sich durch Interpolation auf den Ausschlag 0 der Wert von $\varkappa$ für den betreffenden festen Körper berechnen, denn Grösse und Sinn des Ausschlags ist durch die Differenz der $\varkappa$ von festem Körper und Flüssigkeit bestimmt. Wegen der so gewonnenen Zahlenwerte muss auf das Original verwiesen werden. Allgemein zeigt sich $\varkappa$ bei festen diamagnetischen Körpern von der Feldstärke abhängig, bei vielen, auch eisenfreien, paramagnetischen von ihr unabhängig. In einer Tabelle giebt Verf. schliesslich eine Anordnung der Elemente nach dem periodischen System mit (wenn möglich, zahlenmässiger) Angabe über ihr magnetisches Verhalten. (Atommagnetismus.) Danach sind die Elemente mit dem geringsten Atomvolumen die am stärksten paramagnetischen; mit anwachsenden Atomvolumen tritt immer stärkerer Diamagnetismus auf.

Wiedeburg.

---

122. **Über die Grenzen des festen Zustandes II.** von G. Tammann (Wied. Ann. **66**, 473—498, 1898). Um seine in der ersten Mitteilung (**26**, 367) auseinanderge-

setzten Anschauungen zu stützen, hat Verf. für eine Reihe Stoffe die Änderung des Schmelzpunktes bei Drucksteigerung experimentell verfolgt, und zwar bis zu Drucken von 3500 kg/qcm, gemessen mit einem noch zu kontrollierenden Bourdon-Manometer. Der zu einer bestimmten Temperatur gehörige Schmelzdruck wurde ermittelt auf Grund des Satzes, dass bei konstanter Temperatur die Volumänderung beim Übergang aus einem Aggregatzustand in den anderen unter konstantem Druck erfolgt; es stellt sich also in diesem Falle der anfänglich behufs Einleitung der Volumänderung geänderte Druck wieder auf seinen alten Wert ein, was für jeden anderen Druck nicht gilt. Diesem Gleichgewichtsdruck suchte man sich jedesmal sowohl bei fallendem, als bei steigendem Druck zu nähern, auch wurden zur Kontrolle mehrere Versuchsreihen sowohl bei steigender als bei fallender Temperatur durchgeführt.

Die so bestimmten Schmelzdruckkurven zeigen sich sämtlich, wenn auch sehr schwach, zur Druckaxe hin gekrümmt, so dass man die Existenz einer maximalen Schmelztemperatur vermuten kann, die freilich in keinem Falle wirklich erreicht wurde. Bei einigen Kurven finden sich Knicke, aus denen Verf. auf das Auftreten mehrerer Modifikationen schliesst; beim Trimethylkarbinol nimmt er deren zwei, beim Tetrachlorkohlenstoff drei an, auch Nitrobenzol zeigt keine ganz einheitliche Kurve; im übrigen lassen sich die Ergebnisse durch folgende Formeln darstellen, die die Schmelztemperatur t als Funktion des Druckes p darstellen:

Benzol	$t = 5{\cdot}30 + 0{\cdot}02826\,p - 0{\cdot}0_5 1855\,p^2$,	gültig bis	80°,
Dimethyläthylkarbinol	$t = -10{\cdot}3 + 0{\cdot}01911\,p - 0{\cdot}0_5 214\,p^2$,	„	30°,
Trimethylkarbinol	$t = 20{\cdot}16 + 0{\cdot}02706\,p - 0{\cdot}0_5 270\,p^2$,	„	60°,
Benzophenon	$t = 47{\cdot}67 + 0{\cdot}0277\,p - 0{\cdot}0_5 136\,p^2$,	„	85°,
Phosphor	$t = 43{\cdot}9 + 0{\cdot}0288\,p - 0{\cdot}0_5 1\,p^2$,	„	92°.

Auf Grund der Clapeyronschen Formel könnte man also für jeden dieser Stoffe einen Druck und eine Temperatur berechnen, bei denen Schmelzen und Erstarren ohne Volumänderung erfolgen. Da aber, wie Verf. näher zu zeigen sucht, hier die Schmelzwärme einen endlichen Wert hat, kann man diesen Zustand nicht als einen „kritischen“ (nach Analogie des für die Verdampfung existierenden) bezeichnen. Dementsprechend wendet sich Verf. auch gegen die von Poynting, Planck und Ostwald vertretene Ansicht, dass unter Umständen ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand möglich sei. Die von Heydweiller (**26**, 750) am Menthol beobachtete und als Anzeichen eines kritischen Zustandes gedeutete Erscheinung führt er auf mangelhafte Reinheit des verwendeten Präparats zurück. — Dieser Erklärung widerspricht Heydweiller in einer Notiz Wied. Ann. **66**, 1194—1195, 1898; er hebt im übrigen die Übereinstimmung von Tammanns Versuchen mit seinen eigenen gegenüber dem abweichenden Befund von Damien (**8**, 431) und Demerliac (**23**, 360 und **29**, 379) hervor, bezeichnet aber Tammanns theoretische Ausführungen als nicht einwandsfrei.

Wiedeburg.

---

123. Über die Wirkung einiger Gase und Metalle auf die photographische Platte von B. v. Lengyel (Wied. Ann. **66**, 1162—1170, 1898). Bei Versuchen über die neuerdings vielfach untersuchte und durch Strahlung oder Dampfentwickelung erklärte Wirkung von Metallen auf eine benachbarte photographische Platte beobachtete Verf. Erscheinungen, die ihm nur durch eine direkte chemische Einwirkung von Gasen auf die Platte erklärlich schienen. Nähere Untersuchungen mit ver-

schiedenen Gasen bestätigten diese Vermutung: es wirken die reduzierenden Gase kräftig, die indifferenten und oxydierenden gar nicht, und zwar erstere derart, dass das Silberbromid für den chemischen Angriff eines Entwicklers (gerade wie durch das Licht) leichter empfänglich gemacht wird. Danach erklärt sich nun auch die anscheinende Strahlungswirkung von Metallen; in der Nähe von Zink, Magnesium u. dgl. wird eine Platte nur bei Gegenwart von feuchter Kohlensäure deutlich angegriffen — offenbar durch den entwickelten Wasserstoff. Die auf Grund der Reaktionsgleichung:

$$2AgBr + H = Ag_2Br + HBr$$

vermutete Absorption von Wasserstoff und Bildung von Bromwasserstoff liess sich freilich nicht nachweisen; ebensowenig gelang es, Silbersubbromid direkt darzustellen. *Wiedeburg.*

---

124. **Über die Berührungselektrizität zwischen Metallen und Flüssigkeiten** von A. Heydweiller (Wied. Ann. **66**, 535—539, 1898). **Über das Ladungsgesetz für Dielektrika** von A. Coehn (ebd. 1191—1193). Heydweiller prüft, ob der von Coehn (**26**, 744) nur für Isolatoren aufgestellte Satz, dass „Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv laden bei Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante", auch auf Metalle (in Berührung mit Flüssigkeiten) anwendbar ist und so einen Weg zur Bestimmung der noch ganz unbekannten Dielektrizitätskonstanten der Metalle eröffnet. Versuche über die elektrische Fortführung suspendierter Metallteilchen ergaben aber das Vorzeichen der Metallladung derart, dass die Coehnsche Regel jedenfalls nur in beschränktem Umfang hier zutreffen könnte; die Dielektrizitätskonstante kann jedenfalls nicht die allein massgebende Grösse sein. — Coehn hebt hervor, dass er selbst schon die Metalle von seinem Satz ausgeschlossen habe, dass bei Heydweillers Versuchen sehr störende Umstände infolge der Lösungstension der Metalle mitwirken, dass er aber selbst nach einer anderen Methode Resultate erhalten habe, die bei allgemeiner Gültigkeit seiner Regel die Dielektrizitätskonstanten reiner Metalle grösser als die des Wassers ergeben. *Wiedeburg.*

---

125. **Über die Rotationsdispersion der Weinsäure und des Terpentinöls** von G. V. Wendell (Leipz. Inaug.-Diss. 1898, Wied. Ann. **66**, 1149—1161, 1898). Nach einer von G. Wiedemann angegebenen Kompensationsmethode wurde zunächst für Weinsäurelösungen die Rotationsdispersion nach ihrer Veränderlichkeit mit Konzentration und Temperatur untersucht. Bei 20° fand sich das Resultat von Arndtsen bestätigt: Auftreten eines Maximums der Drehung im sichtbaren Spektrum, das mit zunehmender Konzentration nach dem roten Ende rückt, derart, dass bei etwa 20% die Dispersion anfängt, Anomalie zu zeigen, bei 50% das Maximum im Grün liegt. Mit steigender Konzentration nimmt ferner das spezifische Drehungsvermögen ab, besonders stark für die kürzeren Wellen. Zwei Konzentrationen wurden dann bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 50° untersucht: Mit steigender Temperatur nimmt die spezifische Drehung besonders für konzentriertere Lösungen stark zu, dass Maximum rückt nach dem violetten Ende, derart, dass das optische Gebiet von Anomalie immer mehr frei wird, die Dispersion steigt stark. Eine Darstellung der Resultate durch Formeln wird nicht gegeben. Durch Betrachtungen über veränderlichen Molekularbau sucht Verf. die Erscheinungen zu erklären, übersieht dabei wohl, dass wir doch im optischen Ge-

biet nur einen sehr beschränkten Spektralbereich vor uns haben und von einem „Verschwinden der Anomalie“ also nicht ohne weiteres sprechen können.

An mehreren Gemischen aus rechts- und linksdrehendem Terpentinöl wurde endlich die Biotsche Mischungsregel geprüft; es fand sich fast durchgängig etwas kleinere Rechts-, bezw. grössere Linksdrehung, als nach der Formel zu erwarten.

Wiedeburg.

---

126. **Über die Absorption der Uranylsalze** von E. Deussen (Erlang. Inaug.-Diss. 1898. Wied. Ann. **66,** 1128—1148, 1898). Es wurden photographisch aufgenommen die Absorptionsspektra von gelöstem Uranylnitrat, -chlorid, -sulfat, -acetat und -oxalat, wobei, wenn auch nicht in allen Fällen, als Lösungsmittel Wasser, Äthyl-, Methyl-, Amylalkohol, Aceton, Glycerin, Äther und Essigester zur Verwendung kamen. Wegen der photochemischen Wirkung des Tageslichtes auf die Uranylsalze diente durchweg ein Auerbrenner als Lichtquelle. Im Spektralgebiet von etwa $490—360 \mu\mu$ zeigen sich meist zehn Absorptionsstreifen, deren Verschiebung bei Wechsel des Lösungsmittels keineswegs immer der Kundtschen Regel entspricht; die Verhältnisse lassen sich besser übersehen, wenn man auch Gemische mehrerer Lösungsmittel verwendet: bei Lösung des Nitrats z. B. in Wasser und Alkohol bezw. Aceton tritt mit steigender Menge des letzteren eine Umkehrung im Sinn der Verschiebung ein, die Verf. durch chemische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Salz erklärt, wie sie gerade bei leichtlöslichen Stoffen denkbar ist. Kolorimetrische und photometrische Messungen ergaben für das Nitrat die Absorption in Glycerin stärker als in Alkohol, Aceton und Wasser.

Wiedeburg.

---

127. **Über die Leitung der Elektrizität durch dünne Schichten dielektrischer Substanzen** von W. Leick (Wied. Ann. **66,** 1107—1127. 1898). Ältere Versuche von Schulze-Berge wiederholend beobachtete Verf. bei sehr dünnen Schichten (einige Hundertstel mm Dicke) von Guttapercha, Paraffin und Schwefel eine bedeutende Abnahme des elektrischen Widerstandes mit wachsender Stromstärke, auch für dünne Schichten ein grösseres spezifisches Leitungsvermögen als für dicke. Wurden die Substanzen durch stufenweise Steigerung und darauffolgende Abschwächung der Stromstärke einem Kreisprozess unterworfen, so traten hysteresisähnliche Erscheinungen auf, der Widerstand stieg nicht wieder ganz auf den früheren der betreffenden Stromstärke entsprechenden Wert. Durch Kommutierungsversuche und parallele Widerstandsmessungen mit Gleich- und Wechselstrom liess sich galvanische Polarisation bei Guttapercha und Paraffin nicht nachweisen, wohl aber in ziemlich hohem Maass bei Schwefel, obwohl hier besondere Sorgfalt darauf verwendet wurde, durch Gebrauch von Kohleelektroden Bildung von Schwefelmetallen möglichst zu verhindern; Verf. weist auf die Möglichkeit hin, dass sich beim Stromdurchgang an den Elektroden elektromotorisch differente Modifikationen des Schwefels bilden, ähnlich wie beim Selen. *Wiedeburg.*

---

128. **Kinetische Theorie der Flüssigkeiten** von C. Dieterici (Wied. Ann. **66,** 826—858. 1898). Im Anschluss an frühere Ausführungen (**13,** 135) entwickelt Verf. eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten in ähnlicher Weise, wie es kürzlich von seiten W. Voigts (**23,** 366 u. **26,** 369) geschehen ist. Insbesondere der

für die Verdampfungswärme sich ergebende Ausdruck dient dazu, die der Rechnung zu Grunde gelegten und in ihrem Verlauf durch Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Moleküle erweiterten, aber möglichst einfach gehaltenen Annahmen auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Die Ausdehnung der Theorie auf die Lösungen nichtflüchtiger Stoffe gelingt unter der kinetisch formulierten Annahme, dass die inhomogene Grenzschicht zwischen Dampf und Lösung den Molekülen des gelösten Stoffes gegenüber als halbdurchlässige Wand wirkt, während von Änderungen im Molekularbau (Dissociation u. s. w.) abgesehen wird. Durch Vergleichung des für das reine Lösungsmittel einerseits, für eine Lösung anderseits berechneten Wertes der „inneren" Verdampfungswärme ergiebt sich eine Darstellung und kinetische Deutung für die Grundgrösse der neueren Lösungstheorie, die osmotische Arbeit. Danach sind die thatsächlich beobachteten Abweichungen der Dampfspannungen von dem einfachen Raoultschen Gesetz durch die Verschiedenheit des „Kohäsionsdruckes" bei Lösungsmittel und Lösung bestimmt, der sich — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kapillaritätsmessungen — für letztere grösser als für ersteres berechnet. Für die weitere Verfolgung der Rechnungen würden vor allem nötig sein nähere Kenntnisse über die Veränderlichkeit jener von van der Waals eingeführten Grösse, die als ein Vielfaches des eigentlichen Molekularvolumens wohl mit dem Namen „Schwingungsvolumen" belegt wird. *Wiedeburg.*

---

129. Die Beweglichkeiten elektrischer Ionen in verdünnten wässerigen Lösungen bis zu $^1/_{10}$-normaler Konzentration bei 18° von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **66**, 785—825. 1898). Verf. zeigt in Anknüpfung an frühere Rechnungen (**13**, 376), dass sich die elektrischen (Äquivalent-)Leitvermögen stark dissociierter Elektrolyte in verdünnten wässerigen Lösungen rein additiv aus allgemein gültigen, nur mit der Konzentration veränderlichen Ionenbeweglichkeiten berechnen lassen auch bis zu Konzentrationen von etwa $^1/_{10}$ normal.

Im Fall der Zusammensetzung der Elektrolyte aus zwei einwertigen Ionen wird die tabellarische Aufstellung solcher Beweglichkeiten wesentlich erleichtert durch die Thatsache, dass hier der Abfall der Beweglichkeit mit steigender Konzentration bei allen Ionen ungefähr gleich gross ist. Folgende Tabelle giebt diesen Abfall der Beweglichkeit ($-\Delta l$) von unendlicher Verdünnung ab bis zur Konzentration m g-Äquiv. im Liter, bezw. bis zur Verdünnung $v = \frac{1}{m}$:

m	v	$-\Delta l$	m	v	$-\Delta l$
0	∞	0·00	0·005	200	2·97
0·0001	10000	0·60	0·01	100	3·95
0·0002	5000	0·83	0·02	50	5·22
0·0005	2000	1·15	0·03	$33^1/_3$	6·10
0·001	1000	1·53	0·05	20	7·37
0·002	500	2·05	0·1	10	9·42

(Dabei ist das Leitvermögen eines Körpers = 1 gesetzt, wenn der Centimeterwürfel desselben den Widerstand 1 Ohm hat.)

Die sehr beweglichen Ionen H und OH zeigen einen hiervon verschiedenen, zwei- bis dreifach stärkeren Abfall; vielleicht haben auch unter den anderen Ionen die beweglicheren wenigstens etwas grössere Werte für diesen. Die mit

Hilfe vorstehender Zahlen berechneten Beweglichkeiten sind enthalten in folgender Tabelle 1:

Tabelle 1.

Beweglichkeiten einwertiger Ionen.

m g-Äquiv. Liter	Kationen.							Anionen.							*v* Liter g-Äquiv.
	K	*Na*	*Li*	*Rb*	NH_4	*Ag*	*H*	*Cl*	*J*	*F*	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	*OH*	
0	65·3	44·4	35·5	67·3	64·2	55·7	318	65·9	66·7	46·1	60·8	55·3	34·5	174	∞
0·0001	64·7	43·8	34·9	66·7	63·6	55·1	316	65·3	66·1	45·5	60·2	54·7	33·9	172	10000
0·0002	64·4	43·6	34·7	66·4	63·4	54·8	316	65·1	65·9	45·3	60·0	54·5	33·7	172	5000
0·0005	64·1	43·3	34·4	66·1	63·0	54·5	315	64·8	65·5	45·0	59·6	54·1	33·3	171	2000
0·001	63·7	42·9	34·0	65·7	62·7	54·1	314	64·4	65·1	44·6	59·3	53·8	33·0	171	1000
0·002	63·2	42·4	33·5	65·2	62·2	53·6	313	63·9	64·6	44·1	58·8	53·3	32·4	170	500
0·005	62·3	41·4	32·6	64·3	61·2	52·7	311	63·0	63·7	43·2	57·8	52·3	31·5	168	200
0·01	61·3	40·5	31·6	63·3	60·2	51·7	310	62·0	62·7	42·2	56·8	51·4	30·5	167	100
0·02	60·0	39·2	30·3	62·0	59·0	50·4	307	60·7	61·5	40·9	55·6	50·1	29·3	165	50
0·03	59·2	38·3	29·4	61·2	58·1	49·6	305	59·8	60·6	40·0	54·7	49·2	28·4	163	33¹/₃
0·05	57·9	37·0	28·2	59·9	56·8	48·3	302	58·6	59·3	38·8	53·4	47·9	27·1	161	20
0·1	55·8	35·0	26·1	57·8	54·8	46·2	296	56·5	57·3	36·7	51·4	45·9	25·1	157	*10*

Aus anderweitigen, bei 25° angestellten Beobachtungen, lassen sich noch folgende für 18° gültige Grenzwerte der Ionenbeweglichkeiten berechnen, auf die dann auch die oben für den Abfall angegebenen Zahlen Anwendung finden:

Cs	*Br*	BrO_3	JO_3	ClO_4	JO_4
67·8	67·5	46·9	35·5	64·4	48·3
CHO_2	$C_2H_3O_2$	$C_3H_5O_2$	$C_4H_7O_2$	$C_5H_9O_2$	$C_6H_{11}O_2$
47·2	35·4	31·8	28·3	26·5	25·3

Zur angenäherten Darstellung der Veränderlichkeit solcher Beweglichkeitswerte l mit der Konzentration m kann die früher schon vom Verf. vorgeschlagene Formel dienen:

$$l = l_0 - C \, . \, m^{1/3},$$

wobei, wenn m in g-Äquiv./ccm gerechnet wird, $C = 213$.

Für die einwertigen Ionen gelten die oben angeführten Beweglichkeiten auch dann, wenn sie mit zweiwertigen zusammentreten; für letztere ist der Abfall aber wesentlich stärker, für die verschiedenen Metalle nahe gleich, nicht so für die Anionen, wie sich aus der nebenstehenden Tabelle 2 ergiebt:

Als Ausnahmen sind hier zu nennen die Kadmiumhalogene, die Silikate, auch die zweibasischen Säuren, vor allem H_2SO_4, auf die obige Tabellen keine Anwendung finden können.

Bei Verbindungen aus zwei zweiwertigen Ionen endlich, die noch viel stärkeren Abfall zeigen, liegen die Verhältnisse noch weniger einfach; die hierfür gegebene Tabelle 3 der Beweglichkeiten kann nur als erster Versuch einer angenäherten Darstellung gelten:

Tabelle 2.

Beweglichkeiten zweiwertiger Ionen in Verbindung mit einwertigen.

m	$^1/_2\,Ba$	$^1/_2\,Sr$	$^1/_2\,Ca$	$^1/_2\,Mg$	$^1/_2\,Zn$	$^1/_2\,SO_4$	$^1/_2\,C_2O_4$	$^1/_2\,CO_3$	v
g-Äquiv. / Liter									Liter / g-Äquiv.
0	57·3	54·0	53·0	48	47·5	69·7	63	—	∞
0·0001	55·0	51·7	50·6	46	45·1	67·2	61	—	10000
0·0002	54·3	51·0	50·9	45	44·5	66·6	60	—	5000
0·0005	53·3	50·0	48·9	44	43·5	65·4	59	—	2000
0·001	52·2	48·9	47·8	43	42·3	64·0	58	69	1000
0·002	50·7	47·4	46·4	42	40·9	62·3	56	66	500
0·005	48·2	44·9	43·9	40	38·4	59·2	54	60	200
0·01	45·7	42·4	41·4	37	35·9	56·1	51	55	100
0·02	42·7	39·4	38·3	34	32·9	52·3	48	50	50
0·03	40·5	37·2	36·1	32	30·7	49·7	46	47	$33^1/_3$
0·05	37·7	34·4	33·4	29	27·9	46·1	43	43	20
0·1	33·8	30·5	29·4	25	24·0	41·9	39	38	10

Tabelle 3.

Beweglichkeiten zweiwertiger Ionen in gegenseitiger Verbindung.

m	$^1/_2\,Mg$	$^1/_2\,Zn$	$^1/_2\,Cu$	$^1/_2\,Cd$	$^1/_2\,Ba$	$^1/_2\,Sr$	$^1/_2\,Ca$	$^1/_2\,SO_4$	$^1/_2\,C_2O_4$	v
g-Äquiv. / Liter										Liter / g-Äquiv.
0	48	47	49	—	57	54	53	70	63	∞
0·0001	44	43	47	—	53	49	49	66	61	10000
0·0002	43	42	46	—	52	48	48	65	60	5000
0·0005	42	40	44	—	50	45	46	63	58	2000
0·001	40	38	41	37	47	43	44	60	56	1000
0·002	38	36	37	35	—	—	41	57	53	500
0·005	34	31	31	30	—	—	35	51	—	200
0·01	31	27	26	26	—	—	31	46	—	100
0·02	27	24	22	21	—	—	—	41	—	50
0·03	25	22	20	18	—	—	—	38	—	$33^1/_3$
0·05	23	19	17	16	—	—	—	34	—	20
0·1	20	17	16	13	—	—	—	30	—	10

Verf. zeigt nun an sämtlichen möglichen Beispielen, inwieweit die vorstehend wiedergegebenen Beweglichkeitsreihen die beobachteten Leitvermögen und Überführungszahlen wirklich darstellen (für letztere bringt er eine dankenswerte Zusammenstellung aller bisher vorliegenden Werte). Die Vergleichung der Überführungszahlen lässt vermuten, dass bei den Verbindungen aus ein- mit zweiwertigen Ionen der oben benutzte Abfall wohl für die zweiwertigen Ionen etwas vermindert,

für die einwertigen etwas vergrössert werden muss. Zur bestimmten Entscheidung dieser und ähnlicher Fragen sind neue Präzisionsmessungen nötig.

In den obigen Tabellen sind bereits mit berücksichtigt die Leitfähigkeiten von *KF*, *NaF* und *RbCl*, die durch neuere eigene Versuche des Verf. gewonnen sind, wegen deren direkter Ergebnisse auf das Original verwiesen sei.

Wiedeburg.

---

130. Über die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit der Krystalle in verschiedenen Richtungen von der Temperatur von A. A. Lutteroth (Leipziger Inaug.-Diss. 1898, Wied. Ann. **66**, 1081—1106. 1898). Auch in einem homogenen Magnetfeld unterliegen Krystallkugeln einem Drehmoment, da im allgemeinen ihre Magnetisierbarkeit nach verschiedenen Richtungen verschieden gross ist. Lässt man eine der magnetischen „Hauptaxen" mit der Aufhängerichtung (Drehungsaxe) zusammenfallen, so ist das zu beobachtende Drehmoment bestimmt durch die Differenz der Magnetisierungskonstanten in Bezug auf die beiden anderen, zu jener senkrechten Axen. Verf. hat die Änderung solcher Drehmomente mit der Temperatur beobachtet, da hierüber nur erst wenige Versuche von Faraday vorlagen. Zur Messung wurde die Torsionskraft eines Quarzfadens benutzt nach einer von G. Wiedemann angegebenen Methode. Untersucht wurden zwei Gruppen isomorpher, teils para-, teils diamagnetischer Krystalle: die monoklinen schwefelsaures Nickelkalium, Kobaltkalium, Zinkkalium, Zinkammonium und die rhombischen Nickelsulfat und Zinksulfat, überdies noch das monokline Kobaltsulfat; sie wurden in Form von Kreisplatten derart geschliffen, dass die Hauptfläche zwei magnetische Axen enthielt, die nacheinander in die Richtung des Aufhängefadens gebracht wurden. Die sehr sorgfältigen, im Temperaturintervall von 0 bis etwa 50° angestellten Versuche ergaben lineare Abhängigkeit des erwähnten Drehmomentes von der Temperatur, und zwar bei der Gruppe der oben genannten Doppelsalze eine Abnahme mit steigender Temperatur für jede der beiden Aufhängerichtungen, bei den letzten drei Sulfaten nur wenn die Axe mittlerer Magnetisierbarkeit in diese Richtung fällt, dagegen eine Zunahme, wenn dies für die Axe grösster Magnetisierbarkeit gilt. Innerhalb jeder isomorphen Gruppe ist das Verhältnis der beiden an und für sich von Krystall zu Krystall verschiedenen Temperaturkoëffizienten konstant.

Durch theoretische Betrachtungen auf Grund der Annahme drehbarer Molekularmagnete bringt schliesslich Verf. die beobachtete Änderung der Magnetisierung mit der Temperatur in Zusammenhang mit den Ausdehnungsverhältnissen der Krystalle.

Wiedeburg.

---

131. Ueber einen Thermoregulator für ein weites Temperaturgebiet von E. Gumlich (Zeitschrift für Instrumentenkunde **18**, 317—320. 1898). Der Regulator, der sehr verschiedene Temperaturen gleich gut konstant erhalten soll, beruht auf dem Prinzip des Metallthermometers, benutzt nämlich als temperaturempfindlichen Körper eine Spirale aus miteinander verlöteten Nickel- und Messingstreifen von 1·4 m Länge, 15 mm Breite und 0·7 mm Dicke. Die bei Temperaturänderung eintretenden Bewegungen des freien Endes dieser Spirale werden auf einen Aluminiumzeiger übertragen, der über einem horizontalen Messingkreis spielt: er schliesst bei Berührung mit einem am Kreis verstellbaren isolierten Kontaktstück (aus Platin oder Quecksilber) einen elektrischen Strom, der seiner-

seits einen kleinen Elektromagneten erregt; dessen durchbohrter, vom Heizgas durchströmter Kern wird durch den Magnetanker verschlossen, dadurch der Gasstrom abgesperrt und so die Grösse der durch eine Nebenleitung dauernd gespeisten Heizflamme vermindert. Mittels dieses Regulators konnten Temperaturen zwischen 46 und 100° im Inneren eines starkwandigen, von mehreren Metallmänteln überdeckten Kupferkastens während 24 Stunden bis auf wenige Zehntel Grad konstant erhalten werden. *Wiedeburg.*

---

132. **Beleuchtungsvorrichtungen für Polarisationsapparate und Saccharimeter** von F. F. Martens (Zeitschr. f. Instrumentenk. **18,** 335—337. 1898). Es werden zwei einfache, am Polarisationsapparat zu befestigende Ansatzstücke beschrieben, die dazu dienen sollen, die Lichtquelle leicht in den richtigen Abstand vom Apparat zu bringen, mag sie nun beliebig ausgedehnt sein (z. B. kleine Auersche Lampe) oder linear gestaltet (kleiner Glühlampenfaden). *Wiedeburg.*

---

133. **Über ein Vergleichsspektroskop für Laboratoriumszwecke** von C. Pulfrich (Zeitschr. f. Instrumentenk. **18,** 381—383. 1898). Der handliche, äusserlich einem Mikroskop ähnlich gebaute Apparat mit gerader Durchsicht ist zum bequemen und sicheren Vergleich der Absorptionsspektren von Flüssigkeiten, Strahlenfiltern, Farbgläsern u. s. w. bestimmt. *Wiedeburg.*

---

134. **Über eine Methode zur Messung grosser Widerstände** von J. Schürr (Journ. de Phys. (3) **7,** 598—602. 1898). Aus der Änderung, die die Dämpfung der schwingenden Spule eines d'Arsonalgalvanometers bei Einschaltung grosser, z. B. elektrolytischer, Widerstände erfährt, lassen sich diese berechnen.

Wiedeburg.

---

135. **Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Schmelztemperatur** von R. Demerliac (Journ. de Phys. (3) **7,** 591—598. 1898). Über den wesentlichen Inhalt vorliegender Arbeit ist bereits nach kürzeren Mitteilungen des Verf. referiert worden (**20,** 470 u. **23,** 360). Die bei Prüfung der Clapeyronschen Formel (für mässige Drucke) gewonnenen Zahlenwerte seien im folgenden wiedergegeben:

	Schmelz-temperatur	Mittl. spez. Wärme fest	flüssig	Schmelz-wärme	Volumen-änderung
Benzol	5·43°	0·3243	0·4288	30·3783	0·1304
Äthylenbromid	9·55	0·1081	0·1781	13·527	0·491
Paratoluidin	40·13	0·3989	0·6428	40.469	0·1013
α-Naphtylamin	48·19	0·3504	0·5797	21·995	0·0481

Die Erhöhung des Schmelzpunktes bei Drucksteigerung um 1 Atm. ergab sich anfangs für diese vier Stoffe zu

0·02945   0·02485   0·01904   0·01711°

in sehr guter Übereinstimmung mit den nach Clapeyron berechneten Werten; bei weiterer Druckerhöhung (bis über 300 Atm.) steigt der Schmelzpunkt immer langsamer, er strebt asymptotisch einem nur um wenige Grade höher liegenden Maximum zu (darin unterscheiden sich Demerliacs Resultate von denen Heyd-

weillers (**26,** 750), Tammanns (**29,** 371) u. a. Auch Wasser wurde untersucht, sein Schmelzpunkt scheint sich, allerdings mit sehr geringer Abweichung von linearer Änderung, einem Minimum zu nähern. *Wiedeburg.*

---

136. Über das Vorhandensein des Kohlenstoffs im elektrolytischen Eisen von L. Houllevigue (Journ. de Phys. (3) **7,** 708—709. 1898). Verf. weist auf die geringe Reinheit des elektrolytischen Eisens hin, das ausser grossen Mengen Wasserstoff und (nach Lockyer) manchen Metallbeimischungen auch Kohlenstoff enthält. Einige Versuche zeigten dem Verf., dass dieser Kohlenstoffgehalt wesentlich abhängt von der Beschaffenheit der Anode, als welche Stahl mit 0·4 % Kohlenstoff benutzt wurde; man erhielt im Kathodenniederschlag ziemlich beträchtliche Mengen C, nämlich mehr als 0·03 %, wenn die Anode nach Erhitzung auf 900° langsam abgekühlt wurde, so dass sie nach der neueren Auffassung C mit Fe verbunden als Perlit enthielt; wesentlich geringer war der Gehalt, wenn die Anode, bei 900° oder 680° abgelöscht, nur frei im Eisen gelösten Kohlenstoff besass; im ersteren Fall sind also komplexe, C enthaltende Ionen anzunehmen.

Wiedeburg.

---

137. Über die Gase, die dem Jouleschen Gesetz gehorchen von F. Carré (Journ. de Phys. (3) **7,** 718—719. 1898). Betrachtungen ähnlich denen von Bakker (**14,** 671 u. **17,** 678); die Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes erfordert noch nicht die des Mariotte-Gay-Lussacschen. *Wiedeburg.*

---

138. Über die elektrische Ladung der durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen von J. J. Thomson (Phil. Mag. (5) **46,** 528—545. 1898). Aus der Stärke des Stromes, der beigegebenem Potentialgefälle ein von Röntgenstrahlen durch Ionenbildung leitend gemachtes Gas durchsetzt, aus der von Rutherford (**26,** 176) bestimmten Geschwindigkeit dieser Ionen und aus ihrer Anzahl in der Volumeneinheit, die vermittels ihrer Fähigkeit, Wasserdampf zu kondensieren, gemessen wird, lässt sich die elektrische Ladung eines Ions berechnen; sie findet sich zu etwa $7 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten für Luft und Wasserstoff.

Wiedeburg.

---

139. Über Phosphorescenz von H. Jackson (Phil. Mag. (5) **46,** 402—414. 1898). Um die mannigfaltigen, unter der Bezeichnung „Phosphorescenz" zusammengefassten Leuchterscheinungen einheitlich zu erklären, entwickelt Verf. eingehende molekulartheoretische Ansichten, nimmt z. B. an, dass die verschiedenen Phosphorescenzfarben verschieden dargestellter, aber anscheinend chemisch identischer Körper auf verschieden starker Molekularaggregation beruhen, die ihrerseits von der Konstitution der zu Darstellung dienenden Ausgangsstoffe abhängt. Die verschiedene Dauer des Phosphorescenzlichtes und die „potentielle" Phosphorescenz (E. Wiedemanns „Thermoluminescenz") sucht er durch eine Art in dem betreffenden Körper hergestellten molekularelektrischen Zwangszustandes zu erklären, der mit verschiedener Geschwindigkeit unter Lichtentwickelung wieder verschwindet.

Wiedeburg.

---

140. Über hohe Normalwiderstände von F. B. Fawcett (Phil. Mag. (5) **46,** 500—503. 1898). Zur Herstellung brauchbarer Widerstände von der Grössenordnung 10^5 bis 10^6 Amp. empfiehlt Verf. die dünnen, durch Zerstäubung von Kathoden im Vakuum erhaltenen Metallschichten. Bildet man die Kathode aus rostförmig angeordneten, zu je zwei verflochtenen Gold- und Platindrähten, so besteht der auf einer Glasplatte aufgefangene Niederschlag aus einer Legierung beider Metalle. Der anfänglichen Veränderlichkeit des Widerstandswertes lässt sich beschleunigt ein Ende setzen, wenn man die dünne Schicht einige Stunden unter vermindertem Druck in Öl kocht und dann luftdicht abschliesst. Der Temperaturkoëffizient ist von der Ordnung 10^{-4}, nimmt ab mit abnehmender Dicke: der Widerstandswert lässt sich regulieren durch passende Wahl der Schichtdicke und dann noch durch seitlich angebrachte Querrisse beliebig steigern. (Widerstandsmessungen an solchen Metallschichten sind schon angestellt von J. Mooser, Züricher Disser. 1890.) *Wiedeburg.*

---

141. Strömungen bei Diffusionsvorgängen von A. Griffiths (Phil. Mag. (5) **46,** 453—465. 1898). Verf. behandelt mathematisch für einige einfache Fälle die Mitwirkung von Strömungen bei der Diffusion eines gelösten Stoffes und beschreibt einen Apparat, den er zur Beobachtung solcher Strömungen konstruiert hat in der Absicht, damit Diffusionskoëffizienten zu bestimmen. *Wiedeburg.*

---

142. Theorie des Halleffekts für einen binären Elektrolyten von F. G. Donnan (Phil. Mag. (5) **46,** 465—472. 1898). Auf Grund der Nernstschen Theorie entwickelt Verf. die Gesetze für den Halleffekt in einem elektrolytischen Leiter; die danach (für Kupfersulfat) berechneten Zahlenwerte ergeben sich ganz wesentlich (etwa 2 Millionen mal) geringer als von Bagard (**20,** 612) gefunden wurde; dessen Versuche liefern also jedenfalls keinen reinen Halleffekt, wie das schon von Florio behauptet wurde; von van Everdingen (**25,** 575) sind bereits diese Fragen in gleicher Weise theoretisch behandelt, er fand nur durch einen (jetzt von ihm anerkannten) Rechenfehler leidliche Übereinstimmung mit Bagards Versuchen. *Wiedeburg.*

---

143. Über die Verwendung der Leitfähigkeitsmessungen zum Studium mässig verdünnter wässeriger Lösungen von Doppelsalzen von J. G. Mac Gregor und E. H. Archibald (Phil. Mag. (5) **46,** 509—519. 1898). Um die Frage nach der Existenz eines Doppelsalzes in einer Lösung zu beantworten, benutzen die Verff. die Werte der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung; lässt sich diese mit genügender Übereinstimmung aus der Leitfähigkeit der Lösungen beider Komponenten berechnen in der von Mac Gregor (**21,** 166 u. **23,** 374) auf Grund der Dissociationstheorie eingehend entwickelten Art und Weise, so liegt kein Grund vor, das Vorhandensein eines Doppelsalzes anzunehmen. Da aber die erwähnte Rechnung für endliche Konzentrationen selbst nicht vollkommen streng ist, so muss man sich ein Urteil über den Grad der Übereinstimmung, den man verlangen kann, bilden durch Anwendung auf solche Fälle, wo Auftreten eines Doppelsalzes von Haus aus nicht zu erwarten ist. Dazu benutzen die Verff. neben älteren Messungen neuere solche an Gemischen der Lösungen von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$, sowie K_2SO_4 und Na_2SO_4. Bis zu Konzentrationen von 1 g-Äquiv. im Liter aufwärts

ist hier die Übereinstimmung vollkommen befriedigend. Dagegen zeigen schon von 0·1 g-Äquiv. an die Gemische äquivalenter Lösungen von $CuSO_4$ und K_2SO_4 wesentlich grössere Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Leitfähigkeit; erstere sind bis zu 5% kleiner als letztere. Noch etwas, wenn auch nur um Bruchteile eines Prozents, kleiner zeigt sich die Leitfähigkeit der Lösungen des direkt hergestellten Doppelsalzes $CuK_2(SO_4)_2$. In diesen beiden Fällen ist also die Existenz von Molekülen des Doppelsalzes, und zwar in fast gleichem Betrage, wahrscheinlich. *Wiedeburg.*

---

144. Über die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen in Mischungen isomorpher Substanzen, von G. Bruni (Rendic. Att. Acc. Linc. [5] 7², 138—145. 1898 und Gazz. chim. 28, II, 322—333). Für isomorphe Mischkrystalle hat Küster (5, 601 und später) die Regel aufgestellt, dass bei variierenden Mengenverhältnissen ihrer Komponenten die Schmelzpunkte der Gemische auf der Geraden liegen, welche die Schmelzpunkte der reinen Komponenten verbindet. Verf. konstatiert im Widerspruch zu dieser Regel, dass die Schmelzpunktskurven isomorpher Gemische von jener Geraden abweichen, und zwar erheblich nach oben, wenn die Schmelzpunkte der Komponenten untereinander sehr verschieden sind, erheblich nach unten, wenn sie nahe gleich sind, und nur in einem Gebiet mittlerer Schmelzpunktsdifferenz (ca. 40°) mit der genannten Geraden nahe zusammenfallen. Dieser Fall ist z. B. der von Naphtalin und β-Naphtol. In letzterem als Lösungsmittel werden einige Substanzen kryoskopisch untersucht und die molekulare Erniedrigung zu $K = 112{\cdot}5^\circ$ gefunden. Verdünnte Lösungen von Naphtalin in β-Naphtol geben nach den Versuchen jedoch pro Mol Naphtalin nur etwa die Hälfte der normalen Molekularerniedrigung, nämlich 54·6 bis 56·6, woraus Verf. (unter stillschweigender Vernachlässigung der Löslichkeit des Naphtalins im festen β-Naphtol!) den kühnen Schluss zieht, dass Naphtalin bimolekular gelöst sei, und der vant'Hoffschen Theorie der festen Lösungen bezüglich der Schmelzpunktserniedrigung des β-Naphtols gehorche. Hiernach würde das Zutreffen der Küsterschen Regel nur zufällig erscheinen sollen, und die Gesetze der festen Lösungen die rationelle Grundlage der Erscheinung sein, was jedoch weiterhin durch das (vom Verf. nicht diskutierte) andere Ende der Mischkrystallschmelzkurve unmöglich gemacht wird, an dem der Schmelzpunkt des Naphtalins durch β-Naphtol erhöht ist.

Küster nimmt an, dass die Gerade als Schmelzpunktskurve vollkommener Isomorphie entspricht, so dass für solche Mischkrystalle feste und flüssige Phase gleiche Zusammensetzung besitzen. Bei den Mischungen von Naphtalin und β-Naphtol weist Verf. jedoch nach, dass trotz Gültigkeit der Küsterschen Regel die Erstarrung nicht homogen erfolgt, da die Krystalle aus einer homogenen Mischung beider Komponenten einen höheren Schmelzpunkt zeigen, als der Gefrierpunkt ihrer Mutterlauge. Nach Beckmann (22, 612) gilt zwischen den Konzentrationen C_l und C_s des gelösten Stoffes in der flüssigen und festen Lösung, und der Schmelzpunktserniedrigung $\varDelta$ der letzteren die Beziehung:

$$\varDelta = \frac{C_l - C_s}{m} \frac{0{\cdot}02\, T^2}{w},$$

worin m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, T und w Schmelzpunkt (absolut) und Schmelzwärme des Lösungsmittels bedeuten. Bei nach Küster homogen

erstarrender Mischung ($C_l = C_s$) müsste somit $\Delta = 0$ werden, d. h. die Zufügung einer Komponente zur anderen würde den Schmelzpunkt gar nicht ändern. Dies ist jedoch erfahrungsgemäss stets der Fall, wenn die Schmelzpunkte der Komponenten verschieden sind, also können solche Stoffe gemischt nicht homogen erstarren, sondern nur diejenigen von nahe gleichem Schmelzpunkt, was mit Küsters Daten stimmt. Da aber Verf. eingangs gerade die Abweichung der Schmelzkurve (nach unten) von der Geraden bei gleichem Schmelzpunkt der Komponenten behauptet hat, so birgt diese seine Betrachtung einen inneren Widerspruch.

Der Schlusssatz des Verf., dass hiernach die Gesetze der festen Lösungen für die isomorphen Gemische gelten, erscheint unbegründet. (Vgl. Bodländer, N. Jahrb. f. Mineral., Beilagebd. **12**, 52. 1898). *R. Abegg.*

---

145. Schmelztemperatur einiger Stoffe bei hohen Drucken, von E. Mack (Compt. rend. **127**, 361—364. 1898). In einem nach Amagat (s. d. Orig.) konstruierten Kompressionsapparat wurde Naphtalin unter variierenden (bis 2140 Atm.) Drucken zum Schmelzen erwärmt; die Aggregatzustandsänderung wurde an der Unstetigkeit der Volumänderung mit der Temperatur erkannt. Es ergab sich die Schmelztemperatur: $t = 79{\cdot}8^0 + 0{\cdot}0373\,p - 0{\cdot}0000019\,p^2$ bei p Atmosphären.

Für andere Stoffe leitet Verf. den Zusammenhang von t und p durch Vergleich mit Naphtalin ab, indem er die zu untersuchende Substanz und Naphtalin je in einen Schenkel eines U-Rohrs, dazwischen Quecksilber füllt und die Schenkel in getrennte Bäder von solchen Temperaturen bringt, dass in beiden Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Substanz herrscht; der Druck im Inneren des Systems ist dann gemäss obiger Formel aus der Temperatur des Naphtalinschenkels bekannt. So ergab sich für:

α-Naphtylamin:

p	1	515	900
t	48·5	60·5	68·3

Diphenylamin:

p	1	355	670
t	52	62·5	70·5

Paratoluidin:

p	1	280	430	570	730
t	39	50·8	55	59·5	64

Die Ergebnisse sprechen gegen die Existenz der von Damien und Demerliac angegebenen Maxima. *R. Abegg.*

---

146. Über Chlorlithiumammoniakverbindungen von J. Bonnefoi (Compt. rend. **127**, 367—369. 1898). Lithiumchlorid bildet Molekularverbindungen mit 1 bis 4 NH_3, deren Verbindungswärmen aus den Lösungswärmen sich wie folgt ergaben:

$$LiCl \text{ (fest)} + NH_3 \text{ (Gas)} = LiClNH_3 \text{ (fest)} + 118{\cdot}4\,K$$
$$LiClNH_3 \text{ „} + NH_3 \text{ „} = LiCl2NH_3 \text{ „} + 115{\cdot}2\,K$$
$$LiCl2NH_3 \text{ „} + NH_3 \text{ „} = LiCl3NH_3 \text{ „} + 111{\cdot}0\,K$$
$$LiCl3NH_3 \text{ „} + NH_3 \text{ „} = LiCl4NH_3 \text{ „} + 88{\cdot}8\,K.$$

Ferner wurden die Dissociationsspannungen des

1. NH_3 bei 88° bis 119°
2. NH_3 bei 69° bis 89°
3. NH_3 bei 43° bis 65°
4. NH_3 bei 0° bis 14·5°

gemessen und daraus nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Dissociationswärmen berechnet, die sich in sehr guter Übereinstimmung mit den obigen Beobachtungswerten ergaben. *R. Abegg.*

---

147. **Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze** von N. Castoro (Gazz. chim. ital. 28, II, 317—322. 1898). Urethan, $NH_2COOC_2H_5$, vermag eine Reihe von Salzen in genügender Menge zu lösen, um kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen derselben zu liefern. Mit Hilfe der von Eykman (4, 515. 1889) bestimmten Konstanten ergaben sich die Molekularformeln $HgCl_2$, $AgNO_3$, Co_2Cl_4, Cu_2Cl_4, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $MnCl_2$ mit auffallender Annäherung und Unabhängigkeit von den allerdings wenig variierten Konzentrationen, ausser dem letzteren, wo sich bei steigendem Salzgehalt Polymerisation bemerklich macht. Verf. macht darauf aufmerksam, dass Werner (Zeitschr. f. anorg. Ch. 15, 1) in siedendem Pyridin für $CuCl_2$ und $CoCl_2$ die einfachen Molekulargewichte fand. Auch Acetamid und Acetanilid besitzen Lösungsvermögen für Salze, ersteres zersetzt sich aber, so dass keine kryoskopischen Bestimmungen gelangen, letzteres soll noch untersucht werden. *R. Abegg.*

Programm der beiden ersten Preise Vallauri für die Jahre 1899—1902 und 1903—1906.

Die königliche Akademie der Wissenschaften in Turin wird gemäss dem Testamente ihres Mitgliedes, des Senators **Thomas Vallauri**, demjenigen italienischen oder auswärtigen Gelehrten einen Preis erteilen, der in dem Zeitraume zwischen dem 1. Januar 1899 und dem 31. Dezember 1902 das bedeutendste und hervorragendste Werk aus dem Gebiete der Naturwissenschaften (im weitesten Sinne) veröffentlicht haben wird.

Ein anderer Preis wird von der genannten Akademie ohne Unterschied der Nationalität dem Gelehrten zugesprochen werden, der zwischen dem 1. Jan. 1903 und dem 31. Dezember 1906 das beste kritische Werk über die lateinische Litteratur veröffentlicht haben wird.

Der Betrag jedes Preises ist 30000 Lire netto (vorbehältlich einer Reduktion der italienischen Rente).

Die Preise werden ein Jahr nach der Fälligkeit erteilt werden.

Sie können keinem Mitgliede der Turiner Akademie zugesprochen werden.

Die Akademie sendet die zur Bewerbung eingeschickten Werke nicht zurück.

Manuskripte werden nicht berücksichtigt.

Der Präsident der Akademie: **G. Carle.**
Sekretäre: **A. Naccari, C. Nani.**



Neue Beiträge
zur Kenntnis der Ionen verdünnter Schwefelsäure[1]).

Von

Wilhelm Starck.

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Theoretische Vorbetrachtungen.

F. Kohlrausch hat die Richtigkeit seines Gesetzes über die unabhängige Wanderung der Ionen selbst an einer Reihe von Elektrolyten erwiesen. Bei den Elektrolyten, die in zwei einwertige Ionen zerfallen, trat schon bei mittlerer Konzentration das Gesetz hervor.

Dagegen schienen die Elektrolyten mit mehrwertigen Ionen, besonders die Schwefelsäure und ihre Salze, selbst bei starken Verdünnungen sich demselben durchaus nicht zu fügen. Die aus diesen Elektrolyten berechneten Beweglichkeiten der Metalle sind bedeutend kleiner, als wie sie sich aus den einwertigen Verbindungen ergeben. Wasserstoff ist sogar um $^2/_5$ seines früheren Wertes heruntergegangen.

Helmholtz wies in seiner Faraday-Rede[2]) darauf hin, dass diese Abweichung durch die Fähigkeit dieser Verbindungen, in verschiedener Weise in Ionen zu zerfallen, erklärt werden könnte.

Die Überführungszahlen, welche nach den Bestimmungen von Hittorf der Berechnung der Beweglichkeit zu Grunde gelegt wurden, waren für die Schwefelsäure berechnet unter der Voraussetzung, dass die Ionen H^+, H^+ und $^{=}SO_4$ seien.

Es kann aber ausser dieser Ionisation die in H^+ und $^-HSO_4$ eintreten. Im letzteren Falle würde der Wasserstoff sowohl nach der Kathode, wie nach der Anode wandern, und es muss daher die nach obigem Schema berechnete Geschwindigkeit des zur Kathode fortgeführten Wasserstoffs um so mehr vermindert erscheinen, je mehr Molekeln H_2SO_4 in die Ionen HSO_4 und H zerfallen.

Derartige Erscheinungen, dass ein Metall durch die eigentümliche Art des Zerfalls des Elektrolyten sowohl mit dem positiven wie mit

---

[1]) Auszug aus einer Greifswalder Dissertation.

[2]) Vorträge und Reden II, 271.

dem negativen Strome wandert, ist nun schon bei anderen Verbindungen in stark ausgeprägtem Masse beobachtet worden.

Bei den konzentrierten Lösungen des Kadmiumjodids fand Hittorf für die Überführungszahl des zur Kathode wandernden Kadmiums einen negativen Wert, während die Überführungszahl des Jods grösser als 1 war. Es schien also, als ob sich beide Ionen, Jod wie Kadmium, zur Anode bewegt hätten. Dass dem nicht so sein konnte, ging aber daraus hervor, dass an der Kathode trotzdem Kadmium niedergeschlagen wurde. Es musste also notwendigerweise angenommen werden, dass in konzentrierteren Lösungen das Jodkadmium Doppelmolekeln $CdJ_2 + CdJ_2$ bilde, die sich bei der Elektrolyse in die Ionen Cd und $J_2 + CdJ_2$ spalten. Dabei wandert also die Hälfte des Kadmiums zur Kathode, die andere Hälfte zur Anode. Es ist nun leicht einzusehen, dass, wenn die Geschwindigkeit des Anions die des Kations hinreichend überwiegt, man für die Überführungszahl des Kadmiums einen negativen Wert erhalten kann.

Ganz analoge Verhältnisse scheinen nun nach der Helmholtzschen Annahme über die Ionisation der H_2SO_4-Molekel auch für die Schwefelsäure möglich zu sein. Wenn wir es hier auch nicht mit einer Doppelmolekel zu thun haben, so wandert doch auch der Wasserstoff nach beiden Richtungen.

Hittorf fand nun, dass die Überführungszahl des Kadmiums, berechnet unter der Annahme, dass Jodkadmium in Cd und J,J zerfalle, um so grösser wurde, je verdünnter die Lösung war, dass also die Überführungszahl des Jods mit wachsender Verdünnung immer mehr abnahm. Er erklärte dies dadurch, dass mit der Zunahme des Wassers die Doppelmolekeln in immer grösserer Zahl in die einfachen zerfallen, welche dann nur der Ionisation in Cd und J,J fähig sind.

Übertragen wir diese Beobachtung auf die Schwefelsäure, so müssen wir erwarten, dass bei höheren Konzentrationen die Ionisation in H und HSO_4 relativ häufiger ist, und dass auch hier mit wachsender Verdünnung immer mehr Molekeln in SO_4 und H,H zerfallen. Die Überführungszahl des Anions, berechnet unter der Voraussetzung, dass nur Zerfall in H,H und SO_4 stattfinde, muss also mit wachsender Konzentration immer mehr zunehmen.

Ausser von der Konzentration kann nun der Bruchteil der Molekeln, welcher in die Ionen H und HSO_4 zerfällt, noch von anderen Umständen abhängen. Namentlich ist ein Einfluss der Temperatur denkbar.

Hittorf hat für die Kadmium- und Zinksalze die Temperatur nicht variiert; es ist aber wahrscheinlich, dass Temperaturerhöhung

ebenso wirkt wie Verdünnung, indem die lebhaftere Molekularbewegung den Zerfall der komplizierteren Ionen in einfachere begünstigt. Wenn man daher nur diese Ursachen ins Auge fasst, so muss man erwarten, dass die Hittorfsche Überführungszahl des Anions der Schwefelsäure für dieselbe Konzentration mit Zunahme der Temperatur immer mehr abnimmt.

Mit der Art und Weise, wie die Schwefelsäure in Ionen zerfällt, hängt nun noch ein anderer Vorgang zusammen.

Berthelot[1]) wies nach, dass unter geeigneten Umständen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure die von ihm entdeckte Überschwefelsäure gebildet werde. Das Anhydrid derselben hat die Zusammensetzung S_2O_7. Die einfachste Annahme ist die, dass die Überschwefelsäure in der Flüssigkeit als das Hydrat $H_2S_2O_8$ vorhanden sei.

Im Hinblick auf die oben erwähnte Helmholtzsche Hypothese stellte Richarz[2]) die Behauptung auf, dass eine Molekel Überschwefelsäure gebildet werde dadurch, dass eine an der Anode durch Umladung positiv gewordene HSO_4-Gruppe sich mit einer anderen noch negativ geladenen vereinigt zu (SO_4H^+) $(^-HSO_4)$. Wenn in der Lösung keine HSO_4-, sondern nur SO_4-Anionen vorhanden sind, so wäre dann keine Bildung von Überschwefelsäure zu erwarten[3]).

Richarz machte zugleich darauf aufmerksam, dass diese Deutung einen gewissen Parallelismus zwischen der Grösse der Hittorfschen Überführungszahl und der Menge der gebildeten Überschwefelsäure vermuten lasse. Unter denselben Umständen, unter welchen mehr Überschwefelsäure gebildet wird, würde auch die Überführungszahl, berechnet unter der Voraussetzung, dass die Ionen SO_4 und H, H seien, grösser ausfallen können, wenn nicht andere Ursachen einen überwiegenden Einfluss haben.

Die Umstände nun, welche die Bildung von Überschwefelsäure bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure beeinflussen, sind von Richarz[4]) sehr eingehend untersucht worden.

Damit man genügende Mengen Überschwefelsäure erhalte, ist zunächst grosse Stromdichtigkeit an der positiven Elektrode erforderlich. Dass diese Grösse für die Beschaffenheit der Endprodukte elektrolytischer

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) 14, 345 (1878).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1673 (1888). Auch Diese Zeitschr. 4, 29 (1889).

[3]) Die Richtigkeit der Molekularformel $H_2S_2O_8$ ist dann weiterhin nachgewiesen worden durch Versuche von Löwenherz, Chemiker-Zeitung (1892), 838; Bredig, Diese Ztschr. 12, 230 (1893) und Möller, Diese Ztschr. 12, 555 (1893).

[4]) Wied. Ann. 24, 184 (1885).

Zersetzung wesentliche Bedeutung hat, ist eine alte technisch wichtige Erfahrung. Indessen vermag sie nur eine lokale Einwirkung auf den Vorgang an den Elektroden auszuüben; auf die Art der Ionisation des in Lösung befindlichen Körpers und die eigentliche Stromleitung kann sie keinen Einfluss haben. Es kann daher auch die Grösse der Überführungszahl von der Stromdichtigkeit nicht abhängig sein.

Was ferner die Konzentration der verdünnten Schwefelsäure betrifft, so fand Richarz, dass die Bildung von Überschwefelsäure zunächst mit der Konzentrationserhöhung zunimmt, bei 40%iger Säure ein Maximum erreicht und dann bei weiterer Konzentrationssteigerung wieder abnimmt.

Diese Beobachtung könnte zu der Annahme führen, dass bei höheren Konzentrationen wieder mehr Ionisation in H,H und SO_4 eintrete, was aber wenig begründet erscheint.

Es dürfte vielmehr die Erklärung wahrscheinlicher sein, dass mit wachsender Konzentration zwar verhältnismässig mehr HSO_4-Anionen auftreten, dass jedoch die an der Anode momentan gebildete Überschwefelsäure sogleich zerfällt nach den Gleichungen:

$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2H_2SO_4 + O,$$

resp. $$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Richarz[1]) fand nämlich, dass die Überschwefelsäure bei Gegenwart grösserer Mengen Schwefelsäure sich sehr schnell zersetzt, teilweise unter Bildung von H_2O_2, während sie in verdünnterer Säure ziemlich beständig ist.

Elbs und Schönherr[2]), welchen es zuerst gelang, reine Überschwefelsäure darzustellen, bestätigten das von Richarz gefundene Resultat.

Aus diesem Grunde ist nicht zu erwarten, dass, wie die Bildung von Überschwefelsäure, auch die Überführungszahl des Anions wieder kleiner werde, wenn die Konzentration 40% noch übersteigt.

Vielmehr spricht auch noch ein anderer Grund dafür, dass jene Zahl weiter wächst, nämlich die Thatsache, dass die Schwefelsäure in höheren Konzentrationen komplexe Molekeln bildet, wie von manchen Forschern aus anderen Gründen angenommen worden ist. Eine Doppelmolekel $H_2SO_4 + H_2SO_4$ könnte dann die Ionen H,H und $SO_4 + H_2SO_4$ liefern. Dies wäre also ganz analog der Erklärung, welche Hittorf für die merkwürdigen Erscheinungen bei den Kadmiumsalzen giebt.

---

[1]) Wied. Ann. **31**, 919 (1887).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 246 (1895—1896).



Von wesentlichem Einfluss auf die Menge der gebildeten Überschwefelsäure ist ferner die Temperatur in der Weise, dass Abkühlung die Ausbeute begünstigt. Dies stimmt überein damit, dass aus kinetischen Vorstellungen vermutet werden kann, dass, je höher die Temperatur, um so mehr HSO_4-Anionen auch noch ihr letztes H-Atom abwerfen.

Wenn die Überführungszahl nur dadurch von ihrem normalen Werte bei unendlicher Verdünnung differieren würde, dass statt SO_4-Anionen HSO_4-Ionen vorhanden sind, so wäre zu erwarten, dass sie in konzentrierteren Lösungen durch Erwärmung kleiner werden und dem normalen Werte sich nähern müsste.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, dass eine eingehendere Untersuchung der Überführungsverhältnisse der Schwefelsäure von Interesse ist.

Es lagen darüber bei Beginn dieser Arbeit schon Untersuchungen von G. Wiedemann[1]) und Hittorf[2]) vor, die aber in Bezug auf ihre Übereinstimmung zu wünschen übrig lassen, in Bezug auf Ausdehnung des Konzentrationsgebietes und in Bezug auf den Temperatureinfluss noch zu ergänzen sind.

Ich habe daher einige weitere Bestimmungen ausgeführt.

Während derselben erschien dann auch noch die Arbeit von Bein[3]).

II. Methoden.

1. Berechnungsweise von n.

Für die Berechnung der Überführungszahl des Anions SO_4, die wir von jetzt an stets mit n bezeichnen wollen, ist es bequem, den durch die immerhin etwas komplizierten Vorgänge an den Elektroden hervorgerufenen Endzustand mittels Formeln auszudrücken. Wir gelangen zu denselben durch folgende Überlegung, indem wir die Flüssigkeit in drei Kammern enthalten denken, deren äussere die Elektroden enthalten.

An der Anode befindet sich vor der Elektrolyse die Menge X der Lösung.

Die übergeführte Menge des Anions SO_4 beträgt $n \,.\, Ag \cdot \frac{M(SO_4)}{M(2\,Ag)}$, wenn Ag die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge im Grammen, $M(SO_4)$ und $M(2\,Ag)$ die Molekulargewichte des Säurerestes, bezw. zweier Atome Silber bezeichnen.

---

[1]) Pogg. Ann. **99**, 162 (1856). [2]) Pogg. Ann. **106**, 401 (1859).

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 45 (1898).

Durch die Elektrolyse wird weggeführt die Wasserstoffmenge

$$(1-n)\,Ag\,\frac{M(2H)}{M(2Ag)}.$$

Ausserdem entweichen dem Silber äquivalente Mengen Sauerstoff, also $Ag\,\frac{M(O)}{M(2Ag)}$, indem nämlich das Anion SO_4 mit Wasser in H_2SO_4+O zerfällt.

Die Gesamtmenge A der Anodenflüssigkeit ist also nach der Elektrolyse definiert durch:

$$A=X+n\,Ag\,\frac{M(SO_4)}{M(2Ag)}-(1-n)\,Ag\,\frac{M(2H)}{M(2Ag)}-Ag\,\frac{M(O)}{M(2Ag)}, \tag{1}$$

oder abgekürzt:

$$A=X+n\,Ag\,\frac{M(\mathfrak{S})}{M(2Ag)}-Ag\,\frac{M(\mathfrak{W})}{M(2Ag)}, \tag{2}$$

wenn $M(\mathfrak{S})$ das Molekulargewicht von H_2SO_4, $M(\mathfrak{W})$ das Molekulargewicht von H_2O bedeutet.

Ist ferner p die Menge H_2SO_4, welche in 1 g der ursprünglichen Lösung enthalten ist, so befand sich vor der Elektrolyse an der Anode die Säuremenge $X.p$. Durch die Überführung wächst die Säuremenge um $n\,Ag\,\frac{M(\mathfrak{S})}{M(2Ag)}$. — Die Säuremenge S_A, welche nach der Elektrolyse an der Anode gefunden wird, ist daher:

$$S_A=X.p+n.Ag.\frac{M(\mathfrak{S})}{M(2Ag)}. \tag{3}$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) erhält man durch Elimination von X die Gleichung:

$$n=\frac{S_A-A.p-Ag.\frac{M(\mathfrak{W})}{M(2Ag)}.p}{Ag.\frac{M(\mathfrak{S})}{M(2Ag)}(1-p)}. \tag{4}$$

An der Kathode befand sich vor der Elektrolyse die unbekannte Lösungsmenge Y. Durch die Elektrolyse wird weggeführt $n.Ag\cdot\frac{M(SO_4)}{M(2Ag)}$, zugeführt $(1-n).Ag\cdot\frac{M(2H)}{M(2Ag)}$, in Freiheit gesetzt $Ag\cdot\frac{M(2H)}{M(2Ag)}$. Das Gewicht K der Kathodenflüssigkeit ist also nach der Elektrolyse:

$$K=Y-n.Ag\cdot\frac{M(SO_4)}{M(2Ag)}+(1-n)\cdot\frac{M(2H)}{M(2Ag)}-Ag\cdot\frac{M(2H)}{M(2Ag)}, \tag{5}$$

oder gekürzt:

$$K=Y-n.Ag.\frac{M(\mathfrak{S})}{M(2Ag)}. \tag{6}$$

Die Säuremenge S_K, welche nach der Elektrolyse an der Kathode gefunden wird, ist:

$$S_K = Y.p - n.Ag.\frac{M(\mathfrak{S})}{M(2Ag)}. \qquad (7)$$

Durch Elimination von Y erhält man:

$$n = \frac{K.p - S_K}{Ag.\frac{M(\mathfrak{S})}{M(2Ag)}.(1-p)}. \qquad (8)$$

Der Kürze wegen setzen wir noch:

$$\frac{M(\mathfrak{S})}{M(2Ag)} = \frac{1}{\mu}$$

$$\frac{M(\mathfrak{W})}{M(\mathfrak{S})} = \nu,$$

wo also:

$$\mu = 2{\cdot}20135,$$
$$\nu = 0{\cdot}18361$$

ist.

Dann nehmen die Gleichungen (4) und (8) die Formen an:

$$\text{(I)} \quad n_A = \frac{1}{1-p}\cdot\left[\frac{S_A - A.p}{Ag}\cdot\mu - p.\nu\right]$$

$$\text{(II)} \quad n_K = \frac{1}{1-p}\cdot\frac{K.p - S_K}{Ag}\cdot\mu.$$

Die Gleichungen (I) und (II) sind der Berechnung von n zu Grunde zu legen. Da durch die Wanderung der Ionen zwar eine Konzentrationsverschiebung, dagegen keine Änderung der vorhandenen Gesamtmenge der Säure eintritt, muss natürlich die aus der Konzentrationsvermehrung an der Anode bestimmte Zahl n_A identisch sein mit der aus der Konzentrationsverminderung der Kathodenflüssigkeit berechnete Zahl n_K. Thatsächliche Abweichungen sind daher allemal auf Beobachtungsfehler zurückzuführen.

2. Chemische Methoden.

Zur Berechnung von n ist erforderlich die genaue Kenntnis der Konzentration p der zur Elektrolyse verwendeten Schwefelsäurelösung und der nach der Elektrolyse an der Anode, resp. an der Kathode vorhandenen Flüssigkeit.

Der Gehalt an Schwefelsäure wurde ausnahmslos bestimmt auf volumetrischem Wege durch Titration mit verschiedenen Lösungen von Kaliumhydroxyd, und zwar wurden verwendet von E. Merck in Darmstadt hergestellte Lösungen von $^1/_{20}$-, $^1/_{10}$-, $^1/_2$-, einfach- und doppelt-Normalgehalt.

Die Verwendung der konzentrierteren Titrierflüssigkeiten setzt freilich das Mass der Genauigkeit der Analyse herab, indessen wurde hier mit ganz besonderer Sorgfalt verfahren, indem zur Vermeidung der Parallaxe die Ablesungen der Büretten durch das Fernrohr eines Kathetometers geschahen. Es konnte auf diese Weise gute Übereinstimmung erzielt werden.

Die Normalflüssigkeiten wurden nach den von Mohr[1]) angegebenen Vorsichtsmassregeln gegen Veränderungen seitens der Luft geschützt.

Als Indikator wurde bei mittleren und höheren Konzentrationen stets Phenolphtaleïn benutzt, bei niedrigen Konzentrationen das mir von Herrn Geheimrat Limpricht gütigst zur Verfügung gestellte Paranitrophenol, welches noch grössere Empfindlichkeit zeigt als Phenolphtaleïn, wie auch Wiegand[2]) beobachtete, für die konzentrierteren, minder hellen Lösungen und wegen des gelben Farbentones seiner Verbindungen auch für das Arbeiten bei künstlichem Licht sich aber weniger empfiehlt.

3. Physikalische Methoden.

Die Unsicherheit der Bestimmung von Überführungszahlen liegt begründet in der Schwierigkeit einer zweckmässigen Anordnung der Apparate. Die fehlerhaften Resultate älterer Forscher finden hierdurch ihre Erklärung. Hittorf hat zuerst die Bedingungen für eine sichere Bestimmung der Überführungszahlen erkannt und verschiedene Apparate konstruiert, die mit unwesentlichen Abänderungen, wie sie durch die Natur des der Untersuchung unterworfenen Körpers und der durch die Elektrolyse geschaffenen Endprodukte gefordert wurden, auch von späteren Forschern auf diesem Gebiete angewandt worden sind.

Ich habe den von Hittorf[3]) beschriebenen und für eine Anzahl von Elektrolyten benutzten Apparat seiner denkbar einfachsten Anordnung wegen zunächst ebenfalls verwandt.

Auf das U-förmige Anodengefäss folgen die anderen Kammern, welche durch die unteren abgesprengten Enden von Lampencylindern gebildet wurden. Um den engeren Teil der letzteren wurden zunächst in der Wärme Gummiringe von etwa 1 cm Breite herumgelegt, dann wurden die unteren Öffnungen mit dünnem Pergamentpapier geschlossen, welches mit geflochtener, sogenannter chirurgischer Seide auf der Gummiunterlage festgeschnürt wurde. Eine noch bessere Abdichtung wurde

[1]) Titriermethode (5. Aufl.), Seite 18.

[2]) Inaugural-Dissertation Greifswald 1898, Seite 40.

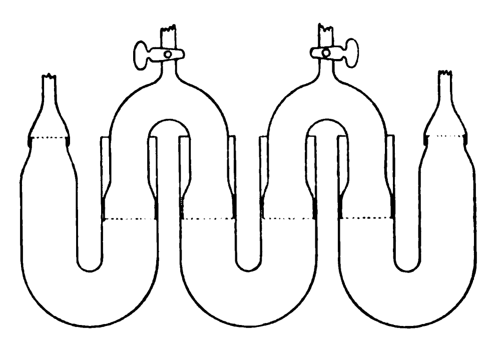
[3]) Pogg. Ann. **103**, 38 (1858).

erzielt, wenn vor dem Zusammenschnüren zwischen das Pergamentpapier und den Gummiring eine schnell erhärtende Kautschuklösung gestrichen wurde. Um eine Verdunstung aus den Kammern zu verhindern, wurden die Fugen zwischen den ineinander gesetzten Gefässen durch Gummiringe geschlossen.

Statt des Pergamentpapiers habe ich dann auch etwa 3 mm dicke Thonplatten von vorzüglicher Reinheit, die von der königlichen Porzellanmanufaktur in Berlin bereitwilligst hergestellt wurden, benutzt. Dieselben wurden in den Glasgefässen mittels Paraffin oder Schellack befestigt.

Schliesslich habe ich von der Verwendung poröser Diaphragmen ganz abgesehen und folgende Versuchsanordnung getroffen, die der von G. Wiedemann[1]) beschriebenen ähnlich ist.

Der Apparat (siehe Figur) besteht aus drei U-förmig gekrümmten Gefässen von 15 mm innerem Durchmesser. Die beiden äusseren besitzen in einem, das mittlere in beiden Schenkeln innen cylindrische Schliffflächen, in welche die erweiterten Enden von sonst 10 mm weiten heberartig gebogenen Röhren hineinpassen, die das mittlere Gefäss mit den äusseren verbinden. Die beiden Heber tragen an ihrer Umbiegungsstelle ein Ansatzrohr, das durch einen Hahn abgesperrt werden kann. Die freien Schenkel der äusseren U-Gefässe sind durch aufgeschliffene Kappen verschliessbar, welche durch eine enge Öffnung die Stromzuführung und die Gasentbindung gestatten.



Als Elektroden wurden stets Platinbleche verwendet, die durch angeschweisste Platindrähte mit Quecksilberkonstanten in Verbindung standen.

In den Stromkreis wurde ausser einem Regulierwiderstand und einem Silbervoltameter zur Kontrolle der Stromstärke noch ein Ampèremeter eingeschaltet.

Der Silberniederschlag im Poggendorffschen Voltameter wurde in der üblichen Weise sorgfältig ausgewaschen und getrocknet.

Die Wägungen wurden ausgeführt mit einer kurzarmigen Wage

---

[1]) Pogg. Ann. **99**, 182 (1856).

von P. Bunge, Hamburg, welche mit mikroskopischer Ablesevorrichtung versehen ist, und mit einem geaichten Massensatz aus Bergkrystall von H. Stern, Oberstein a. d. Nahe.

Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert.

III. Resultate.

Die verdünnteren Lösungen der Schwefelsäure wurden zunächst untersucht mit dem zuerst beschriebenen Hittorfschen Apparate unter Verwendung von dünnem Pergamentpapier oder von Thonplatten. Es wurde von jeder Lösung, ehe sie der Elektrolyse unterworfen wurde, die Konzentration durch mehrere Analysen genau festgestellt. Nach der Elektrolyse wurde untersucht, ob die mittlere Flüssigkeit innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Analyse mit der ursprünglichen Lösung identisch geblieben sei.

War dies der Fall, so wurde nun auch die Anodenflüssigkeit der Analyse unterworfen, widrigenfalls wurde der Versuch nicht weiter verarbeitet. Auf eine Analyse der Kathodenflüssigkeit wurde bei dieser ersten Gruppe von Versuchen verzichtet, da hierzu für die Wägung ein Umgiessen der veränderten Flüssigkeit erforderlich gewesen wäre, woraus Verluste zu erwarten waren.

Die Anodenflüssigkeit wurde stets im U-Rohr, dessen Schenkel mit Glaskappen verschlossen wurden, mit Einschluss der Elektrode gewogen.

Die Resultate, welche mit diesem Apparate erzielt wurden, sind aus nachstehender Zusammenstellung (Tabelle 1) zu ersehen.

Die Buchstaben haben den ihnen bei der Ableitung der Gleichungen (I) und (II) beigelegten Sinn. Es ist nämlich:

A die Menge der Anodenflüssigkeit nach der Elektrolyse in g,
S_A die in dieser gefundene Menge Schwefelsäure H_2SO_4,
p die in 1 g der ursprünglichen Lösung enthaltene Säuremenge,
Ag die im Voltameter ausgeschiedene Silbermenge,
n die Hittorfsche Überführungszahl des Anions der Schwefelsäure für SO_4 berechnet.

Es wurden in allen Fällen nur Stromstärken von 0·1 bis 0·15 Amp. angewendet, so dass bei der Weite der Gefässe eine erhebliche Erwärmung nicht eintrat. Für die Versuche 1—15 wurde ein und dasselbe U-Rohr von 25 mm Weite verwendet, das U-Rohr der Versuche 16—19 hatte ca. 20 mm Durchmesser. Die Zahlen, welche in der Tabelle 1 enthalten sind, gelten daher für den Temperaturabschnitt von 17—20°.

Tabelle 1.

Nr.	p	A	S_A	Ag	n	
1	0·002952	41·014	0·13343	0·2014	0·135	
2	0·005368	40·484	0·23897	0·3363	0·141	
3	„	39·239	0·23015	0·2784	0·154	
4	„	40·121	0·23206	0·2580	0·142	0·145
5	0·006256	43·617	0·29576	0·3389	0·148	
6	„	43·116	0·29028	0·3176	0·142	
7	0·025850	44·2325	1·20957	0·8884	0·163	
8	0·051709	41·5600	2·23636	1·0968	0·175	
9	0·102930	42·0106	4·41882	1·0602	0·198	
10	„	43·5672	4·57415	0·9939	0·201	
11	0·15726	44·9219	7·15547	1·0865	0·185	
12	0·18551	44·5811	8·37554	1·1410	0·206	0·195
13	„	45·8355	8·59950	1·1068	0·194	
14	0·18590	41·1252	7·74623	1·2306	0·180	
15	„	40·7373	7·66974	1·0783	0·200	
16	0·30442	33·1419	10·19396	1·1462	0·209	
17	„	33·1709	10·50287	1·0849	0·213	0·215
18	„	32·3483	9·96056	1·1708	0·225	
19	„	34·0788	10·47443	1·0878	0·211	

Für die höheren Konzentrationen musste von der Verwendung von Diaphragmen Abstand genommen werden.

Das Pergamentpapier erwies sich gegen die stärkeren Säuregrade, namentlich wenn Temperatursteigerungen eintraten, nicht widerstandsfähig genug. Andererseits werden Schellack und Paraffin, mit welchen die Thonplatten in den Glasgefässen befestigt waren, schon bei mittleren Temperaturen weich und führen so Undichtigkeiten herbei. Langwierige Versuche, einen Kitt ausfindig zu machen, der die nötige Widerstandskraft gegen stärkere Säuren und zugleich gegen höhere Temperaturen besitzt, blieben ohne Erfolg. Auch der Schwefel, welcher sich durch seinen hohen Schmelzpunkt und seine chemische Indifferenz gegen Säuren empfiehlt, ist unzuverlässig, weil er leicht rissig wird.

Es wurde daher der oben (Seite 393) beschriebene Doppelheberapparat konstruiert, bei welchem von Diaphragmen überhaupt abgesehen wurde.

Den höheren Konzentrationen entsprechend, musste man die Dimensionen desselben wesentlich kleiner wählen, um die kleinen durch die Elektrolyse herbeigeführten Änderungen des Säuregehaltes, welche auch bei den höchsten Konzentrationen nicht mehr als 0·1 g für jeden Elektrodenteil betrugen, noch einigermassen sicher bestimmen zu können.

Die Weite der drei U-Gefässe beträgt, wie bereits bemerkt, 15 mm, während die Heberröhren 10 mm Durchmesser besitzen. Das in dem Anoden-, resp. Kathodenteil zur Analyse gelangende Flüssigkeitsvolumen

betrug 10 bis 13 ccm. Es wurde jedesmal sowohl Anoden-, als auch Kathodenflüssigkeit untersucht. Durch Häufung der Analysen der ursprünglichen Lösung, welche, wie aus den Formeln (I) und (II) zu ersehen ist, sehr genau bekannt sein muss, konnten bei Anwendung grösster Sorgfalt hinreichend übereinstimmende Zahlen für Anoden- und Kathodenteil erhalten werden.

Allerdings wurden auch bei diesem Apparate höhere Temperaturen nicht angewendet, weil ein Zerspringen des Apparates an den Schliffflächen zu befürchten stand, und weil die um diese Zeit erscheinende Arbeit von Bein[1]) für die niederen Konzentrationsgrade der Schwefelsäure einen so bedeutenden Einfluss der Temperatur auf die Grösse der Überführungszahl nachwies, dass auch für mittlere Temperaturdifferenzen ebenfalls bei höheren Konzentrationen schon eine deutliche Änderung erwartet werden konnte.

Zur Temperatursteigerung wurde die Stromwärme benutzt, indem etwas stärkere Stromintensitäten bis 0·3 Amp. angewendet wurden. Um niedere Temperaturen zu erzielen, wurde der Zersetzungsapparat mit gestossenem Eis oder mit einer Kältemischung von drei Teilen Eis und einem Teil Kochsalz umgeben.

Die mittlere Temperatur der Flüssigkeit wurde nach Beendigung der Zersetzung, und nachdem die Heberröhren entleert waren, durch Einsenken des Thermometers in das mittlere U-Gefäss gemessen.

Zum Vergleich wurden mit dem Apparat auch einige niedere Konzentrationen untersucht.

Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Es bezeichnet darin

K die Menge der Kathodenflüssigkeit in g,

S_K die an der Kathode gefundene Säuremenge H_2SO_4 in g,

n_K und n_A die durch Untersuchung der Kathoden-, resp. der Anodenflüssigkeit gefundene Hittorfsche Zahl für SO_4 berechnet,

n das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen,

T die Temperatur der mittleren Flüssigkeit.

Die übrigen Buchstaben haben die schon oben gebrauchte Bedeutung.

Die bereits von Hittorf[2]) und G. Wiedemann[3]) gefundenen Werte für die Überführungszahlen des Anions der Schwefelsäure sind in der Tabelle 3 zusammengestellt, die Werte von Bein[4]), welcher den Temperatureinfluss untersuchte, in Tabelle 4.

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 45 (1898).

[2]) Pogg. Ann. **106**, 400 (1859).

[3]) Pogg. Ann. **99**, 184 (1856).

[4]) Diese Zeitschr. **27**, 52 (1898).

Tabelle 2.

Nr.	p	A	S_A	K	S_K	Ag	T	n_A	n_K	n	
20	0·00591	13·0342	0·11241	11·3450	0·03403	0·3711	31	0·208	0·199	0·204	
21	0·05485	13·2943	0·78180	11·4356	0·57918	0·5768	16	0·201	0·194	0·198	
22	„	11·9917	0·71320	13·0928	0·66591	0·6392	7	0·191	0·190	0·191	
23	0·39611	15·2295	6·13795	13·7679	5·39461	1·0792	7·5	0·231	0·199	0·215	0·218
24	„	14·9416	6·02321	15·3292	6·00752	1·1141	2	0·222	0·217	0·220	
25	0·41979	15·9152	6·77538	19·0792	7·94433	0·8736	35 bis 37	0·277	0·282	0·280	0·277
26	0·42100	16·6435	7·10390	13·3979	5·57211	0·8858		0·283	0·293	0·288	
27	„	16·9898	7·24021	13·7926	5·74373	0·8538		0·256	0·280	0·268	
28	0·42012	16·2004	6·89600	13·7499	5·71725	0·8341		0·276	0·270	0·273	
29	0·50453	14·8773	7·63443	15·6961	7·82665	0·9030	36	0·445	0·455	0·450	
30	0·62050	18·2153	11·41096	17·3721	10·72156	0·7471	15	0·543	0·451	0·497	
31	0·70240	17·2461	12·23569	19·0046	13·28598	0·8705	29	0·603	0·534	0·569	
32	0·70129	17·2408	22·22098	20·5525	14·33725	0·8222	47	0·736	0·681	0·709	
33	0·81016	20·3212	16·56237	20·1854	16·30053	0·8471	15	0·570	0·724	0·647	0·644
34	0·81040	21·2211	17·30717	17·2995	13·96950	0·8851	16·5	0·622	0·658	0·640	

Tabelle 3.

p	n	Beobachter
0·0062	0·206	*Hittorf*
0·0101	0·212	„
0·0268	0·1763	*Wiedemann*
0·0411	0·177	*Hittorf*
0·1063	0·1888	*Wiedemann*
0·1559	0·174	*Hittorf*
0·1617	0·1763	*Wiedemann*
0·4101	0·288	*Hittorf*
0·6421	0·400	„

Tabelle 4.

p	T	n
0·0024	11	0·175
„	23	0·200
„	96	0·304

IV. Schlussfolgerungen.

Was zunächst den Einfluss der Konzentration anbetrifft, so zeigen die Werte von Hittorf und Wiedemann im allgemeinen ein Wachsen von n mit der Zunahme der Konzentration der Säure. Für die verdünntesten Lösungen, welche Hittorf untersuchte, schwillt allerdings die Zahl n mit Abnahme der Konzentration wieder an, eine auffallende Erscheinung, die Hittorf[1]) auch bei der Chlorwasserstoffsäure beobachtete, aber nicht weiter verfolgte. Bei der von mir mit dem ersten Apparat, bei welchem als Membran Pergamentpapier verwendet wurde, gefundenen Beobachtungsreihe zeigt sich die letztere Erscheinung allerdings nicht; die Werte nehmen vielmehr mit verminderter Konzentration

[1]) Pogg. Ann. **106**, 493 (1859).

fortgesetzt ab, indessen erhielt ich, wie die Tabelle 2 zeigt, mit dem Doppelheberapparat für die niedrigsten Konzentrationen einen Wert, der dem Hittorfschen offenbar naheliegt. Für 5 $^0/_0$ ige Lösung erhielt ich mit dem Membranenapparat Übereinstimmung mit Hittorf, mit dem Doppelheberapparat einen bedeutend höheren Wert, der ebenfalls dem Hittorfschen für die schwächsten von ihm untersuchten Säuregrade nahekommt.

Worin der Grund dieser Abweichung liegt, vermag ich nicht anzugeben. Die Zahlen des Doppelheberapparates verdienen wohl den Vorzug; bei der Verwendung von Membranen ist immerhin eine gewisse Komplikation der Wanderungsverhältnisse denkbar.

In einer neuerdings erschienenen Arbeit hat Bein[1]) den Einfluss von Membranen auf die Überführungszahl untersucht. Er findet, dass Fischblase, Rinderdarm und Goldschlägerhaut den Wert der Überführungszahl des Anions erhöhen, während man bei Verwendung von Thonplatten oder Pergamentpapier annähernd dieselben Werte erhalte wie bei der Elektrolyse ohne Zwischenschaltung einer Membran.

In Bezug auf letzteren Punkt stehen also meine Resultate mit der von Bein aufgestellten Behauptung im Widerspruch; meine mit Thonplatten oder Pergamentpapier erhaltenen Werte sind wesentlich kleiner als die mit membranlosen Apparaten einerseits von mir, andererseits von Bein gefundenen Überführungszahlen. Nach meinen Ergebnissen verhalten sich also Thonplatten und Pergamentpapier gerade entgegengesetzt wie die von Bein verwendeten Fischblase-, Rinderdarm- und Goldschlägerhautmembranen, indem bei ersteren die Überführungszahl des Anions verkleinert, bei letzteren vergrössert erscheint.

Vom Standpunkte der Beinschen Anschauung, betreffend die Ursache des Einflusses von Membranen auf die Überführungszahl, müsste man also schliessen, dass bei Verwendung von Pergamentpapier oder Thonplatten die Anionen von der Membran länger festgehalten werden als die Kationen, oder dass die Membran chemisch den Charakter einer Basis besitzt.

Auf eine genauere Untersuchung der hier obwaltenden Umstände bin ich einstweilen nicht eingegangen, da es mir weniger darauf ankam, genaue Werte von *n* für die verschiedenen Konzentrationen zu liefern, als vielmehr den ungefähren Verlauf der Veränderlichkeit mit der Konzentration etwas vollständiger darzustellen, als es bisher geschehen war.

---

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 439 (1899).

Jedenfalls beweisen die von mir angestellten Versuche unzweifelhaft, dass die Überführungszahl mit wachsender Konzentration auch bis zur höchsten zunimmt, wie es die theoretische Auffassung der Ionisationsverhältnisse der Schwefelsäure erwartete.

Prüft man übrigens an dem von mir gefundenen kleinsten Werte $n = 0{\cdot}135$ das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen unter der Annahme, dass volle Ionisation in SO_4, H,H stattfinde, so erhält man, da nach Kohlrausch[1]) der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit von $^1/_2\, H_2SO_4$ gleich 370 zu setzen ist, für Wasserstoff die Beweglichkeit 320. Dieser Wert übertrifft die von Kohlrausch aus einwertigen Säuren gefundene Zahl 272 zwar wesentlich, kommt aber dem von Ostwald[2]) für den wahrscheinlichsten gehaltenen Wert 325 sehr nahe. Indessen lege ich auf diese Übereinstimmung wegen der Anfechtbarkeit des Wertes für n kein Gewicht.

Den Einfluss der Temperatur auf die Überführungszahl der Schwefelsäure hat bisher nur Bein (siehe Tabelle 4) für eine ziemlich verdünnte Lösung untersucht. Er fand, dass die Überführungszahl mit zunehmender Temperatur wächst.

Stellt man die Abhängigkeit von der Temperatur dar durch die Gleichung:
$$n_\tau = n_\vartheta \left[1 + \alpha(\tau - \vartheta)\right],$$
so ergiebt sich aus den Versuchen von Bein bei der Konzentration von $0{\cdot}24\,\%$ für α im Mittel ungefähr der Wert $^1/_{100}$.

Die von mir angestellten Versuche 23 bis 28 für ca. $40\,\%$ige Säure, von welchen 23 und 24 bei niederer, 25 bis 28 bei mittlerer Temperatur verliefen, sowie die Versuche 31 und 32 für $70\,\%$ige Säure bei mittlerer und höherer Temperatur zeigen, dass die von Bein an der verdünnten Lösung konstatierte Thatsache auch für höhere Konzentrationen gültig ist, und zwar ist der Temperaturkoëffizient α ungefähr derselbe, welcher aus den Beinschen Resultaten abgeleitet wurde.

Die Temperaturabhängigkeit ist also umgekehrt wie aus der Art der Ionisation zu erwarten wäre. Die Annahme aber, dass Temperatursteigerung die Bildung komplizierterer Ionen begünstige, wäre höchst unwahrscheinlich und ist daher von vornherein abzuweisen. Es ist vielmehr noch in Betracht zu ziehen, dass auch die Reibungswiderstände, welche die Ionen bei ihrer Wanderung erfahren, mit der Temperatur veränderlich sein können. Die Veränderung der Reibungswiderstände durch Temperatursteigerung wirkt, so müssen wir annehmen, auf die

---

[1]) Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 675.

Grösse der Überführungszahl in entgegengesetzter Weise ein, wie die durch die Wärmezufuhr vermehrte Bildung einfacherer Ionen, und zwar in solchem Grade, dass sie letzteren Einfluss, falls ein solcher überhaupt vorhanden ist, vollständig zu verdecken und sogar noch zu übertreffen vermag. Wie es scheint, werden also sowohl bei niedriger, als auch bei mittlerer Konzentration die Bewegungshindernisse in einer vorwiegend für die stromaufwärts wandernden Ionen günstigen Weise modifiziert, welche atomistische Struktur letztere auch haben mögen.

V. Kurze Zusammenfassung.

1. Die Bildung von Überschwefelsäure und die Grösse der Überführungszahl berechnet für SO_4 ist abhängig von dem Grade, in welchem neben SO_4-Anionen auch HSO_4-Anionen vorhanden sind.

2. Von niedrigen bis zu mittleren Konzentrationen wächst vermutlich der Anteil der HSO_4-Ionen an der Gesamtzahl der Anionen, von Null anfangend. Entsprechend nimmt die Bildung von Überschwefelsäure von Null anfangend zu und ebenso n vom Normalwert für SO_4 anfangend.

3. Von mittleren bis zu höheren Konzentrationen wächst vermutlich der Anteil der HSO_4-Anionen weiter. Entsprechend nimmt auch n noch weiter zu. Dagegen nimmt die Bildung von Überschwefelsäure wieder ab. Letztere Erscheinung ist durch den sofortigen Zerfall der gebildeten Überschwefelsäure in konzentrierten Lösungen erklärbar (vgl. Seite 388).

4. Mit wachsender Stromdichtigkeit an der Anode nimmt der Anteil der als HSO_4 zur Umladung gelangenden Anionen zu. Entsprechend wächst die Bildung von Überschwefelsäure. Auf n kann der lokale Prozess keinen Einfluss haben (vergl. Seite 388).

5. Mit steigender Temperatur nimmt vermutlich der Anteil der HSO_4-Anionen ab, entsprechend auch die Bildung von Überschwefelsäure. Dagegen nimmt n zu. Letztere Erscheinung kann durch die Abhängigkeit der Reibungswiderstände von der Temperatur erklärt werden (vergl. Seite 399).

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut zu Greifswald angefertigt. Herrn Prof. Richarz sage ich für die Anregung zu derselben und die vielfach erteilten Ratschläge auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Versuche über die Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Benzols.

Von

Richard Löwenherz.

Einleitung.

Zweck der Untersuchung und Litteratur.

Es ist schon lange bekannt, dass sich die Halogenderivate des Methans von denen des Benzols dadurch unterscheiden, dass das Halogen bei ersteren viel weniger fest gebunden ist, als bei letzteren. Befindet sich bei einem Benzolderivat das Halogen in der Seitenkette, so ist es ebenso beweglich, wie bei den Methanderivaten. So sind z. B. Chlormethyl CH_3Cl und Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ sehr reaktionsfähig im Gegensatz zu Chlorbenzol C_6H_5Cl. Ausserdem steigt die Reaktionsfähigkeit des am Benzolkern selbst gebundenen Halogens durch die Gegenwart von anderen Substituenten, z. B. von Nitrogruppen (wie beim Pikrylchlorid $C_6H_2Cl(NO_2)_3$).

Nun besitzen bekanntlich die Halogenverbindungen wegen ihrer grossen Reaktionsfähigkeit sowohl wissenschaftliche, als auch praktische Bedeutung. Es schien daher interessant, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus Versuche über die Zersetzbarkeit der nicht substituierten Halogenverbindungen des Benzols anzustellen, besonders, da eine derartige physikalisch-chemische Arbeit bis jetzt noch nicht vorzuliegen scheint.

Die hier in Frage kommenden Litteraturangaben kann man zunächst in zwei Teile, je nachdem sie die Derivate des Methans oder diejenigen des Benzols behandeln, einteilen. Ferner muss man drei verschiedene Gattungen von Arbeiten unterscheiden. Die einen bezwecken nur die Darstellungen der Körper, ohne auf den Verlauf der Reaktion näher einzugehen. Andere vergleichen den Fortschritt der Reaktion bei verschiedenen Verbindungen unter denselben Umständen, aber nur bei einem bestimmten Punkte und bestimmen z. B., wieviel von den

zu vergleichenden Körpern sich nach einer Stunde umgesetzt hat, während es häufig nötig ist, wie man z. B. aus vorliegender Arbeit sehen kann, den Verlauf der Reaktion für mehrere Intervalle zu untersuchen, um Irrtümer möglichst zu vermeiden. Ausserdem liegen noch Arbeiten vor, die wirklich quantitativ vom physikalisch-chemischen Standpunkte gemacht sind.

Was nun die erste, rein qualitative Gattung betrifft, so liegen bei den Methanderivaten so zahlreiche und bekannte Versuche vor, dass ich auf dieselben nicht näher einzugehen brauche.

Von der zweiten Art, die einen gewissen quantitativen Charakter trägt, ist besonders zu erwähnen die Arbeit von J. Wislicenus: „Über die Schätzung der Haftenergien der Halogene und des Natriums an organischen Resten“[1]). Der Verfasser liess organische Halogenverbindungen auf Natriumacetessigester einwirken und bestimmte die freiwillige Temperaturerhöhung und die zur vollständigen Umsetzung nötige Zeit.

Wirklich quantitative Versuche über die Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen liegen in der Methanreihe mehrere vor, von denen ich einige erwähnen will.

Remsen und Hillyer[2]) veröffentlichten eine reichhaltige Untersuchung, die von Lengfeld[3]) später fortgesetzt wurde. W. Hecht und M. Conrad[4]) publizierten eine Reihe von Arbeiten über: „Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoëffizienten“. N. Menschutkin[5]) veröffentlichte: „Beiträge zur Kenntnis der Affinitätskoëffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine“. Mejer Wildermann[6]) berichtete: „Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe“.

Diese Arbeiten behandeln die Halogenverbindungen der Methanreihe und kommen daher für die vorliegende Untersuchung weniger in Betracht.

Mit den Halogenverbindungen des Benzols, welche das Halogen am Kern gebunden und keine weiteren Substituenten enthalten, haben sich verhältnismässig nicht viel beschäftigt. Quantitative Versuche liegen hierüber, soviel ich weiss, überhaupt noch nicht vor, bis auf eine Untersuchung von Menschutkin[7]), welche, während ich mit dieser Arbeit

---

[1]) Lieb. Ann. **212**, 235 (1882). [2]) Amer. Chem. Journ. **8**, 251 (1886).
[3]) Amer. Chem. Journ. **11**, 46 (1889).
[4]) Diese Zeitschr. **3**, 450 und folgende Bände.
[5]) Diese Zeitschr. **5**, 589 (1890) und **6**, 41 (1890).
[6]) Diese Zeitschr. **8**, 661 (1891).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2966 (1897).

beschäftigt war, erschien; ich werde dieselbe am Schlusse in der Zusammenfassung besprechen. Eine ebenfalls kürzlich erschienene Arbeit von A. J. J. Vandevelde[1]): „Recherches sur la décomposition des combinaisons halogénées organiques sous l'influence de l'ébullition prologée", ist für die vorliegende Untersuchung nicht von Wichtigkeit.

Von qualitativen Arbeiten liegen auch bei diesen Verbindungen eine grössere Anzahl vor, wenn auch nicht so zahlreiche und eingehende, wie bei den Methanderivaten. Ich will von denselben nur diejenigen erwähnen, die für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit sind.

L. Balbino[2]) veröffentlichte eine Arbeit über: „Azione dell' etilato sodico sopra alcuni composti bromurati della serie aromatica". Er erhitzte Dibrombenzol mit Natrium und Alkohol im Rohre 20 Stunden auf 185—190° und wies im Reaktionsprodukt nach Benzol, Brombenzol und Phenetol.

Wichtig ist besonders noch die Untersuchung von F. Blau[3]): „Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat auf einige Brombenzole". Aus Monobrombenzol erhielt er durch Erhitzen mit Natriummethylat auf 220—230° während 24 Stunden: Anisol, Phenol und geringe Mengen von Benzol und wahrscheinlich auch Diphenyloxyd.

Bevor ich zu meiner Untersuchung selbst übergehe, will ich zur Erleichterung der Übersicht hier kurz den Inhalt meiner vorliegenden ersten Mitteilung angeben.

Es wurde Natrium in Amylalkohol gelöst, so dass eine Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol entstand, und hierzu Jodbenzol, Brombenzol, resp. Chlorbenzol hinzugesetzt. Vermittelst der Volhardschen Titration wurden von Zeit zu Zeit die bei 125° zersetzten Mengen bestimmt. Es stellte sich hierbei heraus, dass durch Zutritt der Luft die Zersetzungsgeschwindigkeit so erheblich vergrössert wird, dass voraussichtlich nur auf umständliche Weise genaue Zahlen erzielt werden können, und daher wurden diese Resultate vorläufig nicht weiter verfolgt.

Hierauf wurden Versuche angestellt, indem Luft in das Reaktionsgemisch eingeleitet wurde, und einerseits bei 125° das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten von Chlorbenzol und Brombenzol und andererseits bei 50° dasjenige von Brombenzol und Jodbenzol bestimmt wurde.

[1]) Bulletin de l'Académie Royale des Sciences de Belgique (3) 67ième Année, Tome 34 (1897), Nr. 11, 894.

[2]) Gazz. chim. italiana 11, 396 (1881).

[3]) Monatshefte für Chemie 7, 620 (1886).

Experimenteller Teil.

1. Allgemeine Bemerkungen und Formeln.

Um das Halogen abzuspalten, habe ich zunächst die Halogenverbindungen des Benzols mit Alkali behandelt. Da sich die betreffenden Verbindungen zu wenig in Wasser lösen, so wählte ich den Amylalkohol. Den Äthylalkohol nahm ich seines niedrigen Siedepunktes wegen nicht.

Es wurde Natrium in Amylalkohol aufgelöst, so dass also das für die Untersuchung angewandte Reagens eine Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol war.

Im Gegensatz zum Äthylalkohol hat nun leider der käufliche Amylalkohol den Nachteil, dass er keine ganz einheitliche Verbindung ist. Er war von Kahlbaum bezogen (Qualität: 1.50 Mk. das Kilo nach dem Katalog vom November 1897) und wurde einmal über Kalk destilliert, wobei der grösste Teil innerhalb eines Grades bei der in der Litteratur angegebenen Temperatur überging. Dieser Teil wurde dann für die Versuche gebraucht. Da für Parallelversuche immer derselbe Amylalkohol genommen wurde, so dürften die Beimengungen das Resultat wenig beeinflussen. Ausserdem ist, wie man sehen wird, die in diesem Teile der Untersuchung erreichte Genauigkeit überhaupt keine grosse.

Zu dieser Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol wurden also die Halogenverbindungen zugesetzt und, nachdem das Gemisch eine gewisse Zeit auf 125° erhitzt worden war, wurde die zersetzte Menge durch Titration bestimmt. Da diese Titrationen in gewissen Zwischenräumen ausgeführt wurden, und letztere bei den einzelnen Verbindungen verschieden waren, so ist es zunächst nötig, eine Formel aufzustellen, um die verschiedenen Resultate miteinander vergleichen zu können.

Wenn wir eine langsam verlaufende Reaktion haben, wie z. B. Chlorbenzol, so setzt sich in dem untersuchten Zeitintervall so wenig um, dass wir in diesem Falle, ohne einen Fehler zu begehen, der die Genauigkeit der Versuche beeinflusst, annehmen können, dass die Menge der zu untersuchenden Substanz und die des Alkalis während der Dauer des Versuches konstant bleibt. Ist daher die Konzentration der Halogenverbindung C, die zersetzte Menge x und die Zeit t, so muss bei regelmässigem Verlauf der Reaktion in diesem Falle sein:

$$\frac{x}{t \times C} = k = \text{konstant}. \tag{1}$$

C und x müssen natürlich in denselben Einheiten ausgedrückt sein; setzt man für x die Anzahl Prozente der Halogenverbindung, die zersetzt sind, so ist C gleich 100.

Dagegen wurden andere Fälle untersucht, wo die zersetzte Menge erheblich war, und daher eine nicht zu vernachlässigende Abnahme der Quantität der reagierenden Halogenverbindung stattfindet. Aber auch hier konnte die Abnahme des Alkalis vernachlässigt werden, da es in grossem Überschuss vorhanden war, und daher wurde die Menge des Natriumamylats als konstant angesehen. Bezeichnen wir die ursprünglich vorhandene, d. h. die hinzugefügte Menge der Halogenverbindung mit a und die zersetzte Menge derselben mit x und die Zeit mit t, so ist bei regelmässigem Verlauf der Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Durch Integration, unter Berücksichtigung, dass, wenn $t = 0$, auch $x = 0$ ist, erhalten wir:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = k = \text{konstant.} \quad (2)$$

Es müssen hier wieder a und x in derselben Einheit ausgedrückt sein; sind x die Anzahl Prozente der zersetzten Halogenverbindung, so ist a gleich 100.

Für die Zeit t ist bei den beiden Formeln als Einheit je nach den Umständen entweder eine Stunde oder eine Minute gewählt, wie in den Tabellen jedesmal angegeben ist.

Wie bei solchen Untersuchungen üblich, wurden die gewöhnlichen Logarithmen an Stelle der natürlichen genommen. Um die Resultate von Versuchen, die mit beiden verschiedenen Formeln berechnet worden sind, zu vergleichen, müssen die nach Formel (2) berechneten Konstanten deswegen mit 2·30 multipliziert werden.

Ich möchte nun noch auf einen Punkt aufmerksam machen. Ist in der Lösung von Natriumamylat Wasser zugegen, so wird folgende Reaktion stattfinden:

$$C_5H_{11}ONa + H_2O = C_5H_{11}OH + NaOH.$$

Diese Umsetzung braucht nicht vollständig zu sein und kann doch schon störend wirken, indem z. B. das entstandene Natriumhydroxyd sehr viel schneller zersetzend auf die Halogenverbindung einwirken könnte, als das Natriumamylat. (Die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen habe ich nicht untersuchen können, da mir kein Apparat zur Verfügung stand.)

Diesen Einfluss des Wassers habe ich aber leider nicht näher bestimmen können, da die Versuchsfehler, wie man später sehen wird, zu gross sind. Es löst sich übrigens nur sehr wenig Wasser in Amylalko-

hol, und eine gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen, d. h. die Löslichkeit ist bei höherer Temperatur noch geringer als bei niedriger.

2. Der Thermostat.

Da es vielleicht noch nicht näher versucht worden ist, einen Thermostaten, wie er zu diesen Versuchen nötig war, auf 125° konstant zu halten, so will ich meine Versuchsanordnung, die anfangs Schwierigkeiten bereitete, näher beschreiben.

Weil es sich hier in erster Linie um die relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Verbindungen handelt, so könnte man, ohne immer genau dieselbe Temperatur zu haben, nur vergleichende Versuche anstellen. Es schien mir aber zweckmässiger zu sein, wenn möglich, die Versuche immer bei derselben Temperatur zu machen.

Zur Erzielung konstanter Temperaturen liesse sich eine siedende Flüssigkeit, z. B. siedender Amylalkohol, verwenden. Doch sind die Schwankungen der Temperatur hierbei infolge des wechselnden Barometerstandes grösser als bei einem Ostwaldschen Thermostaten, der wohl auch bequemer ist, sobald er einmal im Betrieb ist.

Ich benutzte daher einen Thermostaten nach der von Ostwald[1]) angegebenen Form. Als Füllung nahm ich Paraffin (Schmelzpunkt ca. 70° und Entzündungstemperatur ca. 200°). Die Windmühle hatte, wie vielfach gebräuchlich, hier der Feuergefährlichkeit wegen Glimmerflügel. Die sie bewegende Flamme (welche in diesem Falle nicht besonders nötig ist) war mit einem Drahtnetz nach Art der Davyschen Sicherheitslampe umgeben, um die etwaige Entzündung von Dämpfen möglichst zu vermeiden. (Die auch sonst nützliche Drahtkappe verhindert auch gleichzeitig, dass die Windmühle, falls sie aus irgend einem Grunde stehen bleiben sollte, an einer Stelle zu stark erhitzt wird.) Der Kessel selbst war aus Kupfer. Die Stange des Rührers war aus Messing. Ein daran angebrachter Schwimmer, welcher dazu dienen sollte, das Gewicht zu erleichtern, erwies sich als überflüssig, da auch ohne ihn sich die Windmühle schnell genug drehte.

Das Reservoir des Regulators, das von hufeisenförmiger Gestalt war, hatte einen Inhalt von ungefähr einen halben Liter. Es schien mir nicht ratsam, wegen der verhältnismässig hohen Temperatur von 125°, wie üblich Chlorcalciumlösung als Füllung des Regulators zu verwenden. Nach längeren Versuchen wählte ich schliesslich als Füllung

[1]) Vergl. z. B. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochem. Messungen S. 70, oder sein Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 633.



den Benzolkohlenwasserstoff, resp. das Gemisch von Benzolkohlenwasserstoffen, das im Katalog von Kahlbaum mit Kumol, Siedepkt. 160° bis 170°, bezeichnet ist. Diese Flüssigkeit bewährte sich für diesen Zweck sehr gut; es musste aber in diesem Falle das Reservoir und der eigentliche Regulator aus einem Stück sein. Bei einiger Vorsicht erwies sich diese Einrichtung nicht als besonders zerbrechlich.

Ausser in betreff der Wahl der Regulatorflüssigkeit waren noch zeitraubende Versuche über die Heizvorrichtung anzustellen, da es mir nicht gut ausführbar erschien, den Thermostaten allein durch die mit dem Regulator verbundene Leitung zu heizen, sondern ferner noch nötig war, mehrere Gasbrenner anzubringen, welche direkt an die Gasleitung angeschlossen waren. Die letzteren Flammen dienten dazu, den Apparat bis auf einige Grade unterhalb der Versuchstemperatur (ca. 115°) zu erhitzen, so dass der an den Regulator angeschlossene Brenner nur dazu diente, die Schwankungen auszugleichen. Dieses gelang auch gut während der Wochentage, dagegen stieg Sonntag Nachmittag kurz vor Einbruch der Dunkelheit der Gasdruck so stark, dass trotz einiger die Schwankungen des Gasdruckes vermindernder Vorsichtsmassregeln die Heizkraft der nicht an den Regulator angeschlossenen Flammen schon allein genügte, um die Temperatur über die gewünschte, 125°, steigen zu lassen. Daher wurden die folgenden Änderungen angebracht.

Wichtig ist es vor allem, dass der Apparat vor Wärmeabgabe nach aussen möglichst geschützt ist, damit die Heizkraft der Regulatorflamme bedeutend im Verhältnis zu den sonst noch nötigen Flammen ist. Dazu wurde der Apparat zunächst oben mit mehreren Asbestplatten ganz bedeckt, so dass ausser einem Loch für das Thermometer nur noch eine grössere Öffnung in der Mitte freigelassen wurde, damit sich die Stange des Rührers ohne Reibung bewegen konnte. Ferner war der Kupferkessel aussen vollständig mit Asbestpappe umgeben, die mit Draht festgebunden war. Sehr wesentlich war und eine grosse Gasersparnis bewirkte noch eine zweite aus zwei Teilen bestehende und abnehmbare Asbestplatte, welche nicht nur den Kessel selbst bis oben ganz einschloss, sondern besonders bis auf einige Centimeter vom Boden herabreichte, so dass nur so viel frei blieb, dass genügend Luft für die Flammen Zutritt hatte. Dass diese tief herunterreichende Asbestplatte eine bedeutend bessere Ausnutzung der Heizkraft der Flammen zur Folge hat, sieht man daraus, dass die Temperatur des Thermostaten sofort sehr schnell sinkt, wenn dieselbe abgenommen wird. Ebenso wichtig ist es auch, das Bad oben gut bedeckt zu halten. Auf diese Weise wurde es erreicht, dass der Gasverbrauch verhältnismässig gering war.

Damit der Boden des Kupferkessels durch hoch brennende Flammen nicht bei längerem Gebrauch beschädigt würde, was wegen der Füllung mit Paraffin hätte gefährlich werden können, wurden an Stelle von grossen Flammen mehrere kleine benutzt. Es brannten im ganzen drei Flammen, ohne am Regulator angeschlossen zu sein, während zwei damit verbunden waren. Da letztere leuchtend sein mussten, so war es nötig, einmal in der Woche den Russ vom Boden des Kessels grösstenteils zu entfernen (durch Abkratzen mit einem Stück Holz, ohne den Betrieb zu unterbrechen), da sonst die Heizkraft der Flammen nicht genügt hätte (am besten geschah dies am Montag nach dem Maximum des Gasdruckes). Da, wie erwähnt, die Regulatorflammen zum Ausgleich der Änderung des Gasdruckes am Sonntag nicht genügten, so wurde das den anderen Brennern zugeführte Gas noch durch einen Gasdruckregulator (von Müncke in Berlin) durchgeleitet. Letzterer funktionierte zwar nicht sehr vollkommen, aber er genügte für diesen Zweck in ausreichender Weise.

Die Temperatur des Thermostaten blieb auf ungefähr 0·1° bis 0·2° konstant. Es war aber nötig, jeden Tag etwas am Regulator nachzustellen, wahrscheinlich, weil etwas Kumol durch den Schliff des Hahnes diffundierte.

Die ganze Einrichtung bewährte sich gut. Es wurde jedoch nach ungefähr $2^1/_2$ Monat das Paraffin so dick, dass die Windmühle sich nicht mehr drehte, und das Paraffin hätte erneuert werden müssen, wenn nicht die Versuche zu dieser Zeit hätten abgebrochen werden können. Vielleicht kann man durch möglichst gute Bedeckung des Kessels die Dauer der Brauchbarkeit des Paraffins verlängern.

Bei den Versuchen bei 50° waren natürlich keine derartigen Schwierigkeiten vorhanden. Der Kessel wurde mit Wasser gefüllt; die Füllung des Regulators mit Kumol wurde beibehalten.

3. Ausführung der Analysen.

Die Menge des abgespaltenen Halogens wurde nach der Methode von Volhard mit Silbernitrat und Rhodanammonium und Eisenalaunlösung als Indikator titriert. Der Amylalkohol störte hierbei wenig. Die zu analysierende Lösung wurde mit etwas Wasser in einem Erlenmeyer-Kolben zusammengebracht, der nicht zu klein sein darf, damit man gut schütteln kann. Bei 100 ccm amylalkoholischer Lösung wurde ein Kolben von ca. 500 ccm genommen. Bei den Versuchen mit Chlorbenzol wurde so verfahren, dass 200 ccm der amylalkoholischen Lösung

mehrere Male mit etwas Wasser ausgeschüttelt und dann, nach Trennung in einem Scheidetrichter, die wässerige Lösung titriert wurde.

Es wurden angewandt entweder $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat und $^1/_{20}$-norm. Rhodanammonium oder $^1/_{50}$-norm. Silbernitrat und $^1/_{50}$-norm. Rhodanammonium.

Der Gehalt an Alkali wurde bestimmt durch Titration mit 0·3-norm. Salzsäure und Methylorange als Indikator, indem die amylalkoholische Lösung mit etwas Wasser geschüttelt wurde.

Der Gehalt der Lösungen müsste immer in Bezug auf das Volumen, z. B. pro Liter angegeben werden; aus experimentellen Gründen habe ich ihn aber auf 1 Kilo Lösung bezogen. Das Resultat wird hierdurch nicht beeinflusst.

4. Versuche.

a. Versuche bei 125° unter Luftabschluss.

Schon bei den Vorversuchen hatte ich bemerkt, dass durch Luftzutritt die Zersetzung der Halogenbenzole bedeutend beschleunigt wird. Doch war der Unterschied bei den Versuchen mit und ohne Durchleiten von Luft nicht so gross, wie er sich später ergeben wird. Dieses lag vielleicht daran, dass einerseits bei den Versuchen unter Abschluss der Luft doch noch so viel Luft Zutritt hatte, dass diese Zahlen zu hoch wurden, während andererseits bei den Versuchen, wo Luft eingeleitet wurde, dadurch, dass dieses vermittelst einer Kapillarröhre geschah, die Zahlen verhältnismässig niedrig ausfielen, weil, wie wir später sehen werden, die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Menge der durchgeleiten Luft abhängt.

In Tabelle 1 befinden sich die Zahlen, die bei einem auf folgende Weise mit Jodbenzol angestellten Versuche erhalten wurden. Nachdem die in der Tabelle angegebene Menge Natrium im Amylalkohol aufgelöst worden war, wurde die Lösung zunächst aufgekocht, um den Wasserstoff zu entfernen, da man a priori nicht wissen kann, ob er eine Zersetzung bewirkt. In die Lösung, die nun frei von Wasserstoff und Sauerstoff war, wurde ein Gläschen mit einer gewogenen Menge von Jodbenzol geworfen und nach dem durch Umschütteln bewirkten Mischen die heisse Flüssigkeit sofort in mehrere trockene Flaschen von 100 ccm eingefüllt.

Die mit der Lösung möglichst vollständig angefüllten Flaschen wurden mit Korkstopfen verschlossen, die festgebunden wurden. Dann wurden die Flaschen in den auf 125° geheizten Thermostaten gestellt.

Tabelle 1.

Jodbenzol und Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung bei 125° unter Luftabschluss.

Genommen 17·45 g C_6H_5J und 695·1 g Natriumamylat + Amylalkohol. 1·33 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung.

Zeit in Stunden t	Zersetzte Menge von C_6H_5J in $\%$: x	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
45	3·88	$3{\cdot}82 \times 10^{-4}$
89	7·04	$3{\cdot}56 \times 10^{-4}$
117	5·64	$2{\cdot}15 \times 10^{-4}$
138	6·42	$2{\cdot}09 \times 10^{-4}$
186	9·56	$2{\cdot}35 \times 10^{-4}$
235	18·55	$3{\cdot}79 \times 10^{-4}$

Für jede Titration wurde der ganze Inhalt einer Flasche genommen, indem er in einen Kolben, der etwas Wasser enthielt und mit demselben gewogen war, gegossen und das Ganze wieder gewogen wurde. Durch Schütteln der Lösung mit diesem Wasser wurde die Reaktion zum Stillstand gebracht.

Die Versuche lehrten, dass durch diese Anordnung der Zutritt der Luft noch nicht genügend ausgeschlossen war. Alle Versuchsreihen zeigten Schwankungen wie das in Tabelle 1 mitgeteilte Beispiel. Daher erscheint es zunächst ausgeschlossen, auf diesem einfachen Wege genaue Zahlen zu erhalten. Es ist aber bemerkenswert, dass auch die anderen Versuchsreihen Werte gaben, die zwischen $4{\cdot}0 \times 10^{-4}$ und $2{\cdot}0 \times 10^{-4}$ schwanken, also wenigstens von derselben Grössenordnung sind. Es könnte daher, besonders im Anschluss an die in der Einleitung erwähnten Versuche von Blau hieraus geschlossen werden, dass auch ohne Gegenwart von Luft eine Zersetzung stattfindet, deren Geschwindigkeit ungefähr 2×10^{-4} ist. In allen Fällen ist diese Zahl von Interesse als oberer Grenzwert für die Reaktionsgeschwindigkeit bei Ausschluss der Luft.

Ein Versuch mit Brombenzol in einer amylalkoholischen Lösung, die ebensoviel Natriumamylat, nämlich 1·33 g-Molekül in 1 Kilo Lösung, enthielt, wie bei dem in Tabelle 1 mitgeteilten Versuche, gab als Resultat nach Formel (1): $k = 0{\cdot}054 \times 10^{-4}$ (Einheit der Zeit t = eine Stunde). Um das mit Jodbenzol erhaltene Resultat mit diesem vergleichen zu können, muss es, wie oben erwähnt, multipliziert werden mit 2·30; wir erhalten also:

$$\text{Jodbenzol } 2{\cdot}1 \times 10^{-4} \times 2{\cdot}30 = 4{\cdot}8 \times 10^{-4}$$
$$\text{Brombenzol } = 0{\cdot}054 \times 10^{-4}.$$

Also zersetzt sich Jodbenzol ungefähr 90 mal schneller als Brombenzol.

Ob die Reaktion beim Brombenzol ebenso wie beim Jodbenzol verläuft, ist eine Frage sekundärer Natur, die zunächst nicht in Betracht kommt.

Wie gesagt, sind diese Zahlen für Jodbenzol und Brombenzol nur als obere Grenzwerte anzusehen, doch dürfte man immerhin den Schluss ziehen können, dass die Zersetzungsgeschwindigkeiten bei beiden Verbindungen sehr verschieden sind im Gegensatz zu den in einer zweiten Mitteilung zu beschreibenden Resultaten.

Es wurden noch Versuche auf diese Weise mit Jodbenzol angestellt, indem Wasser zum Amylalkohol hinzugefügt oder eine andere Konzentration des Alkalis genommen wurde, doch will ich auf diese Versuche nicht näher eingehen, da infolge der grossen Versuchsfehler diese Zahlen doch nicht genau genug sind, um daraus Schlüsse ziehen zu können. Denn, wie wir sogleich sehen werden, zersetzen beim Durchleiten von Luft diese Verbindungen sich so bedeutend schneller, als bei der hier beschriebenen Anordnung, dass es zunächst aussichtslos erscheint, auf eine einfache Weise diesen grossen Versuchsfehler eliminieren zu können. Letzteres wäre möglich, wenn es gelingt, den Zutritt der Luft durch ein anderes Gas fernzuhalten, z. B. durch Arbeiten im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom. Doch müsste dann zunächst erst festgestellt werden, ob z. B. der Wasserstoff nicht auch zersetzend wirkt, und ausserdem dürfte es experimentell nicht einfach sein, diese Gase vollkommen frei von Sauerstoff zu erhalten. Da sich das Jodbenzol verhältnismässig schnell zersetzt, so dass die Zersetzung ziemlich weit verfolgt werden kann, so würde bei einem gut verschlossenen Gefässe die in geringer Menge vorhandene Luft bald verbraucht sein und das Resultat nicht so stark beeinflussen, und würden sich beim Jodbenzol leichter genauere Zahlen erhalten lassen, als beim Brombenzol und Chlorbenzol. Es fragt sich, ob die Resultate im Verhältnis zu den zu überwindenden experimentellen Schwierigkeiten lohnend sein würden, und daher schien es mir zweckmässiger zu sein, zunächst die Zersetzungsgeschwindigkeit der Halogenbenzole beim Durchleiten von Luft etwas näher zu untersuchen.

b. Zersetzung der Halogenbenzole bei 125° im Luftstrom.

Die Luft wurde, anstatt von Sauerstoff, besonders der Kosten wegen gewählt. Dieselbe wurde vermittelst eines Wasserstrahlgebläses durch die Lösungen geblasen, nachdem sie vorher durch Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen und getrocknet worden war. Da der auf 125° geheizte Thermostat noch im Betrieb war, so wurden zuerst Versuche bei dieser Temperatur angestellt.

Ich will zunächt darauf aufmerksam machen, dass, wenn man Luft durch eine amylalkoholische Lösung von Jodbenzol, die kein Natriumamylat enthält, leitet, keine, resp. keine in Betracht kommende Zersetzung stattfindet. Es enthielten daher auch bei den hier beschriebenen Versuchen die Lösungen Natrium, resp. Natriumamylat gelöst.

In Tabelle 2 gebe ich eine mit Jodbenzol angestellte Versuchsreihe an. Trotzdem die Zersetzung bis 35 % verfolgt wurde, sind die Abweichungen von der Formel verhältnismässig nicht so bedeutend; deswegen hätte man annehmen können, dass der Reaktionsverlauf ein ziemlich regelmässiger sei. Bei diesem Versuch war die Menge der durchgeblasenen Luft ungefähr 3·6 Liter in einer Stunde. Als aber ein Versuch angestellt wurde, bei dem die Luft schneller hindurchging, war die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend grösser. Da diese Erscheinung an der grossen Dampfspannung des Amylalkohols bei 125° liegen konnte, so untersuchte ich Jodbenzol bei dieser Temperatur zunächst nicht weiter, sondern bestimmte nur das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten von Brombenzol und Chlorbenzol unter den gleichen Umständen bei 125°, weil schon bei dieser Temperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit von Chlorbenzol so gering ist, dass sie gerade noch durch Titration gemessen werden konnte.

Tabelle 2.

Jodbenzol und Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung bei 125° im Luftstrom.

Genommen: 13·91 g C_6H_5J und 604·9 g Natriumamylat und Amylalkohol. 0·6356 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung. 3·6 Liter Luft in einer Stunde.

Zeit in Minuten t	Zersetzte Menge von C_6H_5J in %: x	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
95	10·51	$5{\cdot}1 \times 10^{-4}$
157	16·16	$4{\cdot}9 \times 10^{-4}$
256	24·26	$4{\cdot}7 \times 10^{-4}$
331	30·01	$4{\cdot}7 \times 10^{-4}$
401	33·80	$4{\cdot}5 \times 10^{-4}$
446	35·46	$4{\cdot}3 \times 10^{-4}$

Die Resultate sind in den Tabellen 3 und 4 enthalten. Die Versuchsbedingungen waren möglichst die gleichen. Die Lösungen befanden sich im Kochkolben von 1½ Liter Inhalt; das Zuleitungsrohr der Luft hatte eine innere Öffnung von ½ cm. Der Kolben war durch einen Korkpfropfen verschlossen, durch den das Zuleitungsrohr und eine lange, als Luftkühler dienende Glasröhre hindurchging.



Tabelle 3.

Brombenzol und Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung bei 125° im Luftstrom.

Ungefähr $2^1/_2$ Liter Luft in einer Stunde.

Zeit in Stunden t	Zersetzte Menge von C_6H_5Br in $\%$: x	$\frac{x}{t}$
Versuchsreihe a.		
Genommen: 462·8 g Natriumamylat + Amylalkohol und 8·35 g C_6H_5Br. 1·56 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung.		
$18^1/_2$	2·55	0·138
$20^1/_2$	2·68	0·131
		Mittel 0·135
Versuchsreihe b.		
Genommen: 451·9 g Natriumamylat + Amylalkohol und 8·30 g C_6H_5Br. 1·56 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung.		
$17^1/_2$	2·18	0·125
$19^1/_2$	2·23	0·114
22	2·42	0·110
		Mittel 0·116
Versuchsreihe c.		
Genommen: 462·9 g Natriumamylat + Amylalkohol und 9·24 g C_6H_5Br. 1·56 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung.		
17	2·25	0·132
19	2·43	0·127
21	2·66	0·126
22	2·66	0·121
		Mittel 0·127
		Mittel aus a. b. c. = 0·126

Tabelle 4.

Chlorbenzol und Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung bei 125° im Luftstrom.

Ungefähr $2^1/_2$ Liter Luft in einer Stunde.

Zeit in Stunden t	Zersetzte Menge von C_6H_5Cl in $\%$: x	$\frac{x}{t}$
Versuchsreihe a.		
Genommen: 623·3 g Natriumamylat + Amylalkohol und 138 g C_6H_5Cl. 1·56 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung.		
18	0·0043	0·00024
41	0·0085	0·00021
		Mittel 0·00023

Zeit in Stunden t	Zersetzte Menge von C_6H_5Cl in %: x	$\frac{x}{t}$
Versuchsreihe b.		
Genommen: 661·7 g Natriumamylat + Amylalkohol und 147 g C_6H_5Cl. 1·56 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung.		
$18^1/_2$	0·0043	0·00023
38	0·0084	0·00022
		Mittel 0·00023
		Mittel aus a. und b. = 0·00023

Nach Tabelle 3 ergab sich als Mittel für Brombenzol $k = \frac{x}{t.C} = \frac{0{\cdot}126}{100}$ und nach Tabelle 4 als Mittel für Chlorbenzol $\frac{0{\cdot}00023}{100}$. Hiernach zersetzt sich Brombenzol ungefähr 550mal schneller als Chlorbenzol unter diesen Umständen.

Hierbei ist aber nicht zu vergessen, dass die grösste beobachtete Zersetzung des Chlorbenzols noch nicht $^1/_{100}$% der angewandten Menge beträgt, und es kann daher eine geringe, analytisch nicht mehr feststellbare Verunreinigung des Präparates mit z. B. Dichlorbenzol einen sehr erheblichen Fehler verursachen, so dass die hier für Chlorbenzol gefundene Zahl nur als oberer Grenzwert anzusehen sein dürfte.

Die Versuche bei 125° wurden aus mehreren Gründen nicht weiter fortgesetzt.

c. Versuche bei 50°.

Wie erwähnt, konnte angenommen werden, dass die grosse Dampfspannung des Amylalkohols teilweise die Ursache davon war, dass keine konstanten Zahlen bei 125° erhalten werden konnten. Daher wurde eine bedeutend niedrigere Temperatur, und zwar 50° gewählt.

Ich will gleich bemerken, dass sich auch hier dieselbe Erscheinung zeigte. Nun könnte man meinen, dass deshalb beim Jodbenzol die Zersetzungsgeschwindigkeit mit Steigerung der Zufuhr der Luft zunimmt, weil der durchgeleitete Sauerstoff eventuell zur Reaktion nicht genügt. Ich habe daher bei 50° mit dem sich bedeutend langsamer zersetzenden Brombenzol eine Anzahl Versuche angestellt.

Bei einem Versuch wurde die Luft sehr langsam durchgeleitet, und zwar 225 ccm in der Stunde; nach 19 Stunden waren 0·090% Brombenzol zersetzt, woraus sich nach Formel (1) die Geschwindigkeit berechnet zu 0·000047. Es waren genommen worden 19·3 g Brombenzol und 418 g Amylalkohol + Natriumamylat (1·5 g Atom Natrium auf 1 kg Lösung). Aus diesen Zahlen berechnet sich, dass gegen 700mal mehr

g-Atome Sauerstoff durchgeleitet wurden, als sich g-Moleküle Brombenzol zersetzt haben. Selbst wenn also zur Zersetzung von einem Molekül Brombenzol mehrere Atome Sauerstoff nötig wären, so würde trotzdem ein grosser Überschuss von Sauerstoff vorhanden gewesen sein. Als aber Versuche angestellt wurden, bei denen Luft schneller durchgeleitet wurde, stieg trotzdem die Zersetzungsgeschwindigkeit noch ganz bedeutend. Es wurde z. B. erhalten bei einem Versuch, wo gegen 20 Liter in einer Stunde durchgeleitet wurden, eine Zersetzungsgeschwindigkeit = 0·00030, also eine 6—7 mal grössere, als in dem oben erwähnten Versuche.

Es scheint daher nicht ohne weiteres auf diese Weise möglich zu sein, konstante Zahlen zu erhalten. Ich habe daher unter möglichst gleichen Bedingungen vergleichende Versuche zwischen Jodbenzol und Brombenzol angestellt. Die Anordnung war dieselbe wie im vorigen Kapitel beschrieben wurde. Es wurde derselbe Kolben von $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt und dieselbe Zuleitungsröhre von $\frac{1}{2}$ cm innerem Durchmesser genommen.

Tabelle 5.

Jodbenzol und Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung bei 50° im Luftstrom.

Ungefähr zwei Liter Luft in der Stunde.

Zeit in Minuten t	Zersetzte Menge von C_6H_5J in $^0/_0 : x$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
	Versuchsreihe a.	
Genommen: 8·41 g Jodbenzol und 315·5 g Amylalkohol + Natriumamylat. 1·52 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung.		
107	7·45	$3{\cdot}14 \times 10^{-4}$
205	13·98	$3{\cdot}19 \times 10^{-4}$
295	19·42	$3{\cdot}18 \times 10^{-4}$
390	26·39	$3{\cdot}41 \times 10^{-4}$
		Mittel $3{\cdot}23 \times 10^{-4}$
	Versuchsreihe b.	
Genommen: 7·06 g Jodbenzol und 326·9 g Amylalkohol + Natriumamylat. 1·52 g-Atom Natrium in 1 kg Lösung.		
107	6·88	$2{\cdot}89 \times 10^{-4}$
236	14·97	$2{\cdot}98 \times 10^{-4}$
321	19·46	$2{\cdot}93 \times 10^{-4}$
405	25·21	$3{\cdot}12 \times 10^{-4}$
		Mittel $2{\cdot}98 \times 10^{-4}$
		Mittel aus a. und b. = $3{\cdot}10 \times 10^{-4}$

Tabelle 6.

Brombenzol und Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung bei 50° im Luftstrom.

Ungefähr zwei Liter Luft in der Stunde.

Zeit in Stunden t	Zersetzte Menge von C_6H_5Br in %: x	$k = \frac{x}{t}$
Versuchsreihe a.		
Genommen: 18·58 g Brombenzol und 428·9 g Natriumamylat + Amylalkohol. 1·52 g-Atome Natrium in 1 kg Lösung.		
16	0·249	0·0156
18	0·270	0·0150
20	0·281	0·0141
21½	0·313	0·0146
		Mittel 0·0148
Versuchsreihe b.		
Genommen: 18·95 g Brombenzol und 424·6 g Amylalkohol + Natriumamylat. 1·52 g-Atome Natrium in 1 kg Lösung.		
21½	0·289	0·0134
24	0·310	0·0129
26	0·317	0·0122
27	0·324	0·0120
		Mittel 0·0126
		Mittel aus a. und b. = 0·0137

Die Resultate stehen in Tabelle 5 und 6. Für Jodbenzol wurde nach Formel (2) als Mittel $3{\cdot}10 \times 10^{-4}$ erhalten. Da als Einheit der Zeit 1 Minute genommen war und ausserdem die gewöhnlichen Logarithmen, so müssen wir zum Vergleich mit Brombenzol diese Zahl mit 60 und mit 2·30 multiplizieren, wir erhalten also:

$$\text{Jodbenzol} = 3{\cdot}10 \times 10^{-4} \times 60 \times 2{\cdot}30 = 428 \times 10^{-4}.$$

Dagegen wurde bei Brombenzol nach Tabelle 6 für $\frac{x}{t}$ gefunden als Mittel 0·0137. Für die Anwendung der Formel (1) ist diese Zahl noch mit 100 zu dividieren. Wir erhalten also für Brombenzol:

$$\text{Brombenzol} = \frac{0{\cdot}0137}{100} = 1{\cdot}37 \times 10^{-4}.$$

Diese beiden Zahlen, für Jodbenzol 428×10^{-4} und für Brombenzol $1{\cdot}37 \times 10^{-4}$, können wir nun miteinander vergleichen, und wir sehen aus ihnen, dass der Wert für Jodbenzol 310 mal grösser ist, d. h. dass sich unter diesen Umständen Jodbenzol 310 mal schneller als Brombenzol zersetzt.

Wie man aus Tabelle 5 sieht, stimmen die einzelnen Titrationen bei Jodbenzol ziemlich gut überein, so dass man meinen könnte, die Reaktion verläuft regelmässig. Eine Versuchsreihe, wo die Luft schneller hindurchging, gab aber höhere Zahlen. Wir haben also auch hier dieselbe Erscheinung wie bei 125°. Dass es beim Brombenzol ebenso ist, trotz der langsamen Zersetzung dieser Verbindung, habe ich schon oben näher besprochen.

Es scheint daher auf diesem Wege nicht ohne weiteres möglich zu sein, konstante Zahlen zu erhalten. Hierzu wäre zunächst noch manches näher zu untersuchen, wie der Einfluss der Grösse der Oberfläche der Flüssigkeit und derjenige der Beschaffenheit der Blasen.

Ich möchte aber noch auf einen Punkt besonders aufmerksam machen, dass nämlich alle in dieser ersten Mitteilung beschriebenen Versuche unter Abschluss des Lichtes ausgeführt wurden.

Bei näherer Untersuchung und bei ganz genau eingehaltenen bestimmten Bedingungen würde es vielleicht möglich sein, konstante Zahlen zu erhalten.

Wichtig schien mir zunächst noch folgender Versuch. Es könnten nämlich die beim Durchleiten von Luft durch den Amylalkohol entstandenen Zersetzungsprodukte eine Abspaltung des Halogens verursachen. Daher wurde eine Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol in zwei Teile geteilt und durch den einen 24 Stunden lang Luft durchgeleitet (wobei ein Niederschlag entsteht). Zu jedem Teile der Lösung wurde ungefähr die gleiche Menge Jodbenzol zugefügt. Darauf wurden die Lösungen in fest verschlossenen Flaschen mehrere Tage auf 50° erhitzt und dann titriert. Es stellte sich heraus, dass sich das Jodbenzol in derjenigen Lösung, durch die erst Luft durchgeleitet worden war, nicht schneller, sondern etwas langsamer als in der anderen zersetzt hatte. In Übereinstimmung hiermit hatte ich schon vorher gefunden, dass, wenn ein Versuch mehrere Tage dauerte, die Zersetzungsgeschwindigkeit merklich abnahm, vermutlich, weil Natriumamylat (z. B. durch Bildung von Valeriansäure) verschwindet.

Es wäre nun noch vom organisch-chemischen Standpunkte zu untersuchen, was bei dieser Reaktion aus den Halogenverbindungen durch Einleiten von Luft entsteht (Reduktion zu Benzol?). Einige Anhaltspunkte bietet die in der Einleitung erwähnte Untersuchung von Blau, die aber bei Luftabschluss gemacht worden ist.

Übrigens wäre für diese Untersuchung der Äthylalkohol geeigneter als der Amylalkohol, da er dasselbe Verhalten zeigt. Um letzteres festzustellen, wurde eine Lösung von Natriumäthylat in absolutem Äthyl-

alkohol dargestellt und darin Jodbenzol gelöst. Die Flüssigkeit wurde in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde in mehrere Flaschen gefüllt, worauf dieselben fest verschlossen wurden. Diese Flaschen wurden zusammen mit einem Kolben, welcher den anderen Teil der Flüssigkeit enthielt, in ein Wasserbad gestellt, das auf ungefähr 70° erhitzt wurde. Da es ein Parallelversuch war, so wurde die Temperatur durch keine Vorrichtung konstant gehalten. Während so der in den Flaschen befindliche Teil der Lösung unter Luftabschluss erhitzt wurde, wurde durch den anderen im Kolben befindlichen Teil auf dieselbe Weise wie beim Amylalkohol Luft hindurchgeleitet.

Nach einigen Stunden wurde jeder Teil der Lösung mehrere Male titriert und so durch diesen Parallelversuch konstatiert, dass auch beim Äthylalkohol die Zersetzung beim Durchleiten von Luft ganz bedeutend schneller erfolgt, als beim Ausschluss derselben. Daher kann auch der Äthylalkohol genommen werden für die Untersuchung, was bei dieser Reaktion entsteht, und er wäre auch dem Amylalkohol vorzuziehen, da beim Amylalkohol und besonders bei nicht ganz reinem, viel mehr Zersetzungsprodukte entstehen können, als beim Äthylalkohol.

Da ich nun gleichzeitig mit diesen Versuchen diejenigen, die in der folgenden Mitteilung beschrieben werden sollen, begonnen hatte, und diese letzteren interessantere Resultate ergaben, so habe ich diese zunächst etwas weiter verfolgt und die genannte mehr organische als physikalisch-chemische Untersuchung vorläufig aufgeschoben.

Schluss.

Zusammenfassung und Diskussion der Resultate.

Wie in der Einleitung dargelegt, liegen bis jetzt verhältnismässig nicht viel Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Halogenverbindungen des Benzols, die das Halogen am Kern gebunden enthalten und nicht weiter substituiert sind, vor, und auch diese sind nur vom rein organisch-chemischen Standpunkte und nicht vom physikalisch-chemischen gemacht worden. Wegen der Wichtigkeit dieser Körperklasse hatte ich die Absicht, die Zersetzbarkeit dieser Verbindungen und die Änderung der Zersetzbarkeit durch Eintritt von Substituenten zu untersuchen. Wie Ostwald und andere schon gefunden hatten, und wie ich[1]) selbst vor kurzem gezeigt habe, ist der Einfluss der Substitution auf die Änderung der Dissociationskonstante bei den Benzolderivaten von der Beschaffenheit des Substituenten abhängig, indem diese Konstante

[1]) Diese Zeitschr. 25, 385.

bei Isomeren durch gewisse Substituenten in der Reihenfolge ortho, meta, para und durch andere Substituenten in der Reihenfolge ortho, para, meta geändert wird.

Es lag nun der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob ein gewisser Parallelismus zwischen der Änderung der elektrischen Leitfähigheit und der Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist. Während nun diese vorliegende Untersuchung im Gange war, erschien eine Arbeit von Menschutkin[1]): „Über den Einfluss der Seitenketten auf die Verteilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring". Derselbe hat unter anderem die Einwirkung des Bromallyls auf die drei Toluidine gemessen und dabei folgende Geschwindigkeitskonstanten erhalten:

o-Toluidin	:	*m*-Toluidin	:	*p*-Toluidin
54	:	445	:	96

Andererseits sind aber die Dissociationskonstanten dieser drei Verbindungen vor einiger Zeit von Bredig[2]) bestimmt worden, und zwar verhalten sich nach ihm dieselben wie:

o-Toluidin	:	*m*-Toluidin	:	*p*-Toluidin
29	:	55	:	132

Während also hier, nach der Grösse der Dissociationskonstanten geordnet, die Reihenfolge

ortho, meta, para

ist, ist dagegen die Reihenfolge, nach der Grösse der Geschwindigkeitskonstanten geordnet,

ortho, para, meta,

also nicht dieselbe. Aus diesem einen Beispiel sieht man schon, dass eine so enge Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dissociationskonstante, wie oben erwähnt wurde, nicht statthaben kann, und ich habe daher den Einfluss von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Halogenverbindungen des Benzols vorläufig nicht näher untersucht.

Ich hatte nun zunächst versucht, die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit welcher das Halogen von Jodbenzol, Brombenzol und Chlorbenzol beim Erhitzen mit Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung bei 125° abgespalten wird.

Um die Versuche bei konstanter Temperatur ausführen zu können, waren zeitraubende Versuche nötig, um einen für diesen Zweck geeigneten Thermostaten zu erhalten. Da wohl noch nicht probiert worden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2966 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 322.

ist, den Ostwaldschen Thermostaten für so hohe Temperaturen brauchbar zu machen, so habe ich eine eingehende Beschreibung der Versuchsanordnung gegeben, da vielleicht andere, die bei so hoher Temperatur ein bis auf 1—2 Zehntelgrade konstantes Bad brauchen, in derselben einige nützliche Angaben, z. B. in betreff der Regulatorflüssigkeit, hierbei finden können.

Als die oben angegebenen Versuche in diesem Thermostaten ausgeführt wurden, stellte es sich bald heraus, dass bei Zutritt der Luft das Halogen viel schneller abgespalten wird, als bei Abschluss derselben. Die Folge davon war, dass keine konstanten Zahlen erhalten werden konnten. Es wurde nur festgestellt, dass, falls der Zutritt der Luft verhindert wurde, soviel es auf einfachem Wege möglich ist, sich das Jodbenzol ungefähr 90 mal schneller als das Brombenzol zersetzt. Die für diese beiden Substanzen bei Ausschluss der Luft erhaltenen Werte für die Zersetzungsgeschwindigkeit sind nur als obere Grenzwerte aus dem genannten Grunde anzusehen.

Da der vollkommene Ausschluss der Luft, resp. des Sauerstoffs, um konstante Zahlen besonders für das sich langsam zersetzende Brombenzol und Chlorbenzol zu erhalten, voraussichtlich umständlich sein würde, so wurde zunächst die Zersetzung der Halogenbenzole untersucht, wenn sie in Natriumamylat enthaltendem Amylalkohol gelöst sind, und Luft eingeleitet wird. Es wurde hierbei zunächst gefunden, dass sich das Brombenzol bei 125° ungefähr 550 mal schneller als das Chlorbenzol unter diesen Umständen bei gleichen Versuchsbedingungen zersetzt.

Ferner war für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Brombenzols bei Abschluss der Luft gefunden worden $k = 0{\cdot}054 \times 10^{-4}$, dagegen beim Durchleiten von Luft $k = 12{\cdot}6 \times 10^{-4}$. Im letzteren Falle zersetzt es sich also mindestens 230 mal schneller als im ersteren, wobei die Frage, ob die Reaktion in beiden Fällen die gleiche ist, noch nicht untersucht wurde.

Ähnlich ergiebt sich aus Tabellen 1 und 2 für das Jodbenzol, dass es sich beim Durchleiten der Luft ungefähr 140 mal schneller zersetzt, als beim Ausschluss derselben, wobei aber die vorhandene Menge Natriumamylat wie beim Brombenzol nicht die gleiche war. In beiden Fällen beim Jodbenzol und Brombenzol ist ausserdem zu beachten, dass dieses Verhältnis unter anderen auch noch von der Geschwindigkeit des Durchganges der Luft abhängt, also veränderlich ist, und dass die benutzten Zahlen für Ausschluss der Luft nur obere Grenzwerte waren, und daher diese Verhältnisse auch nur Grenzwerte sein können. Ferner sind auch diese beiden Verhältniszahlen für das Brombenzol und das Jodbenzol

nicht miteinander vergleichbar, da die Luft bei diesen Versuchen verschieden schnell hindurchging.

Da bei 125° die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Menge Luft, die durchgeleitet wurde, abhängig war, und dieses unter anderem mit der grossen Dampfspannung, welche der Amylalkohol bei dieser Temperatur besitzt, zusammenhängen konnte, so wurden die Versuche bei 50° fortgesetzt. Aber auch bei dieser Temperatur war die Zersetzungsgeschwindigkeit sogar bei dem nur langsam Halogen abspaltenden Brombenzol von der Quantität der durchgeleiteten Luft abhängig. Es wurde in einem Falle darauf aufmerksam gemacht, dass auf 1 g-Molekül zersetztes Brombenzol 700 Atome Sauerstoff kamen, und dass trotz dieses Überschusses die Zersetzungsgeschwindigkeit noch ganz bedeutend zunahm, als die Luftzufuhr gesteigert wurde. Hiernach erscheint es aussichtslos, auf diesem Wege in einfacher Weise konstante Zahlen zu erhalten. Es wurde daher unter möglichst gleichen Bedingungen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Jodbenzols mit der des Brombenzols verglichen und gefunden, dass sich erstere Verbindung unter diesen Umständen ungefähr 310mal schneller als letztere zersetzt. Dagegen war bei Abschluss der Luft ein etwas anderes Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeit, nämlich Jodbenzol, ungefähr 90mal schneller als Brombenzol gefunden worden. Wegen der grossen Versuchsfehler könnte doch das Verhältnis in beiden Fällen das gleiche sein, ohne dass ein bestimmter Grund vorläufig vorliegt, dass es so sein müsste.

Ferner war für Brombenzol im Luftstrom bei 50° eine Zersetzungsgeschwindigkeit von $k = 1{\cdot}37 \times 10^{-4}$ gefunden worden und bei 125° dagegen $k = 12{\cdot}6 \times 10^{-4}$, also eine nur neunmal höhere Zahl. Diese verhältnismässig geringe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit kann durch sekundäre Einflüsse, wie verschiedene Absorption der Luft bei den verschiedenen Temperaturen veranlasst sein.

Sehr bemerkenswert ist es, dass bei dem für schwer zersetzbar geltenden Jodbenzol bei der verhältnismässig niedrigen Temperatur von 50°, beim Durchgang von zwei Litern Luft pro Stunde in einer Stunde sich schon gegen 4% zersetzten, welche Zahl bei grösserer Luftzufuhr noch bedeutend anstieg. Überhaupt dürfte dieser Einfluss der Luft auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Halogenbenzole noch nicht bekannt gewesen sein[1]).

Es ist also hier festgestellt worden, dass je nach der Natur des

[1]) Vergl. die inzwischen erschienene Arbeit von Bigelow: Diese Zeitschrift **26**, 493.

am Benzolkern gebundenen Halogens die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr verschieden ist. Wir fanden, dass im Luftstrom Jodbenzol sich ungefähr 310mal schneller als Brombenzol zersetzt und Brombenzol wiederum ungefähr 550mal schneller als Chlorbenzol. Dieser grosse Unterschied dürfte vielleicht nicht so sehr überraschen, um so überraschender ist es aber, dass wie im zweiten Teil der Arbeit, über den ich demnächst berichten werde, gefunden wurde, sich alle dort untersuchten Halogenverbindungen bei einer anderen Reaktion in gleicher Weise zersetzten.

Da ich zunächst dieses interessante Resultat etwas weiter verfolgen wollte, so wurde die nähere Untersuchung der hier mitgeteilten Ergebnisse vorläufig aufgeschoben.

Königsberg i. Pr., im März 1898.

Ueber die Reibung von Lösungen einiger Ester in unterkühltem Thymol.

Von

C. Schall.

Die Versuche über Reibung von Lösungen in Glycerin[1]) sollten mit einem weniger hygroskopischen und leichter rein darzustellenden Lösungsmittel fortgesetzt werden. Durch Herrn Prof. Ostwald wurde ich auf Salol und Thymol aufmerksam gemacht, welche längere Zeit leicht im unterkühlten Zustande erhältlich sind, in demselben genügend zäh erscheinen (Thymol hat bei 15° etwa 20—30 mal die Viskosität des Wassers), unschwer im Handel zu haben sind und leicht im krystallinischen Zustande gereinigt werden können. Da molekulare Gefrierdepression und Schmelzwärme beim Thymol bekannt sind[2]), habe ich letzteres gewählt, obwohl es, längere Zeit im unterkühlten Zustande der Luft ausgesetzt, Wasser anzieht[3]).

Behufs Verbesserung des früher benutzten Apparates war der Metalldeckel desselben mittels Durchlochung möglichst genau in Metallstifte des in die Öffnung des Becherglases A (l. c. S. 337) eingegipsten Metallringes eingepasst. Durch vier an jenen Deckel befestigte Metallhaken, welche in die erstarrende Paraffinschicht reichten, konnte letztere zugleich mit dem Deckel herausgehoben und in derselben Stellung wieder eingesetzt werden. Die Röhren der Reibungsapparate, bei dem Paraffinguss lose mit Papier umwickelt, waren nach der Erkaltung leicht heraus- und wieder einzuschieben und in etwas drehbare[4]), auf dem Deckel befindliche Metallfassungen festzuschrauben. Zur genauen

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 329. Die von Berthelot (Landolt, Börnstein Tabellen 1894, Seite 346) bestimmte Schmelzwärme eines (wasserfreien?) Glycerins (F. P. 13°) führt mit Hilfe der bekannten van't Hoffschen Formel auf eine molekulare Gefrierdepression der Lösungen in Glycerin von ca. 38—39°, während die nur in grober Annäherung von mir und van Rijn ermittelten K-Werte (loc. cit. Seite 348) statt jener Zahl ca. 50° ergaben.

[2]) Eykman, Diese Zeitschr. **4**, 503 u. 515.

[3]) Ostwald, loc. cit. **22**, 291.

[4]) Nach zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen.

Senkrechtstellung der Durchflussröhren (bei eventueller Verwendung zweier derselben in paralleler Lage) war der Filzmantel abnehmbar und der ganze Apparat auf ein Brett mit Stellschrauben gesetzt worden. Er erwies sich als genügend bequem zu handhaben und bezüglich rascher, genauer Einstellung auf eine Reihe von Temperaturgraden anderen, einfacheren Vorrichtungen entschieden überlegen.

Bei sehr geringem Volumen der oberen Messkugel (0·2—0·4 ccm, sonst ca. 1 ccm) war für Thymol die Anwendung von Kapillaren (der Reibungsapparate), in denen Wasser die bekannten Gesetze des Durchflusses befolgt, auch unterhalb 40° möglich. Es wurden überhaupt nur derartige Röhren verwandt.

Der Vergleich verdünnter Lösungen in Thymol mit letzterem selbst bei Temperaturen, die um 3—5° voneinander abweichen, birgt einen zu vernachlässigenden Fehler in der verschiedenen Ausdehnung des bei gleichem Wärmegrad in die Reibungsapparate (mit geräumiger unterer Kugel und Chlorcalciumröhre) eingefüllten Flüssigkeitsvolumens (3 ccm). Ein 15 ccm-Pyknometer nach Brühl[1]), aber mit längerem Hals, da in letzterem etwa beginnende Krystallisation nur langsam fortschreitet, diente zur Bestimmung des spezifischen Gewichts und das (l. c. S. 338, Fig. 2) beschriebene Gefäss zur Bereitung der Lösungen. Die Abkühlung des darin eingefüllten geschmolzenen Thymols (20—25°) behufs Wägung muss bei halb emporgezogenem Stempel sehr vorsichtig mit nur bis zum Flüssigkeitsspiegel reichendem Kühlwasser unter Umschwenken geschehen, da leicht Krystallisation eintritt. Nach Lösung von sorgfältig fraktioniertem Tetrachlorkohlenstoff misslang es sogar stets (trotz möglichstem Ausschluss der Berührung mit Staubteilchen und Kryställchen), die in relativ kurzer Zeit beginnende Erstarrung zu verhindern, während Ester an Stelle des Tetrachlorkohlenstoffs mit dem Thymol gemischt dasselbe flüssig bleiben lassen. Letztere wurden deshalb auch wegen ihrer geringen Reibung, und da eine Einwirkung derselben auf Thymol kaum zu befürchten war, als zu lösende Substanzen gewählt.

Bei den im Vergleich zu Glycerin kürzeren Durchlaufszeiten des Thymols gelang es, die Temperatur bei höheren Wärmegraden auf mindestens $\pm$ 0·05°, bei den niederen auf weit weniger konstant zu erhalten. Die Wiederholung der Bestimmungen unterhalb 20—30° erzeugte selten grössere Abweichungen, als Bruchteile von Sekunden (ca. $^1/_5$—$^1/_{10}$ % der Durchlaufszeit). Zwei verschiedene Apparate mit sorgfältig ermitteltem Reduktionsfaktor des einen auf den anderen lieferten

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 182.

im ungünstigsten Falle um weniger als $^1/_2$ $^0/_0$ differierende Werte, deren arithmetisches Mittel benutzt wurde.

Das Thymol ward von der Firma Dr. Heinrich König & Co. auf speziellen Auftrag hin in sehr reinem Zustande geliefert, wie der Schmelzpunkt 49·5⁰ und das spezifische Gewicht 0·96659 bei 24·92⁰/4⁰ bewiesen.

Mittels einer Formel, analog der Brodmannschen für Glycerin (l. c. **23**, 334):

$$t.s = 23{\cdot}20 \, . \, \frac{415 - \vartheta}{\vartheta} - 1{\cdot}0176\,(150 - \vartheta) \qquad (1)$$

gelang es, die Produkte aus Durchflusszeit $t_{(\text{sek.})}$ in spez. Gew. s, zunächst für Thymol, mit einer für die vorliegenden Zwecke genügenden Genauigkeit wiederzugeben, wie folgende Tabelle lehrt[1]):

ϑ (Temperatur)	$t.s$ (gefunden)	$t.s$ (berechnet)	δ
15·15	473·3	475·1	+ 1·8
15·80	447·4	449·6	+ 2·2
19·88	330·7	328·7	— 2·0
22·48	276·7	275·3	— 1·4
25·07	235·1	233·7	— 1·4
27·75	198·6	199·4	+ 0·8
29·85	176·1	177·1	+ 1·0
30·25	172·4*	173·2	+ 0·8
33·07	149·0	149·0	0·0
36·35	126·6*	126·0	— 0·6
39·83	107·2*	106·4	— 0·8
44·30	87·0	86·6	— 0·4

Die mit * versehenen Zahlen sind zu einer anderen Zeit, als die ohne Stern gebliebenen und mit einem anderen Anteil des Thymols erhalten worden, ordnen sich aber befriedigend unter die übrigen ein. Von 40⁰ ab waren zwei Reibungsapparate mit grösseren Messkugeln genügend bequem anwendbar, welche ebenfalls die Brauchbarkeit einer analog (1) gebauten Formel:

$$ts = 177{\cdot}3 \, \frac{415 - \vartheta}{\vartheta} - 9{\cdot}0309\,(135{\cdot}8 - \vartheta) \qquad (2)$$

ergaben[2]).

---

[1]) In Gleichung (1) sind die Zahlen 415 (nahe der mutmasslichen, kritischen Temperatur des Thymols) und 150 willkürlich gewählte Konstanten. Auf Mitteilung von absoluten, ts proportionalen Reibungswerten ist vorläufig verzichtet worden.

[2]) Behufs längerer Konstanz der höchsten Temperaturgrade war der auf Gestell und Schrauben befindliche Gesamtapparat durch ein ganz kleines Flämmchen von unten her gelinde erwärmt.

ϑ	ts (gef.)	ts (ber.)	
44·53°	652·0	649·9	— 2·1
45·85	613·5	615·2	+ 1·7
47·05	587·3	585·1	— 2·2
48·63	547·7	548·5	+ 0·8
49·30	533·7	534·0	+ 0·3
50·25	513.6	514·4	+ 0·8

Die Formeln (1) und (2) liefern also $ts = f(\vartheta)$, und es soll nun für die Esterlösungen in Thymol gelten $t_1 s_1 = f(\vartheta + \Delta)$, wo Δ die Gefrierdepression jener Lösungen vorstellt (siehe letzte Abhandl. S. 329). Ist dies der Fall, so muss die Reibung derselben unter denselben Bedingungen, welche oben beim Thymol angeführt sind, kleiner als die Zähigkeit des letzteren ausfallen, wie dies thatsächlich der Versuch bestätigte. Denn $t.s - t_1.s_1$ besitzt dann einen positiven, endlichen Wert. Folgende Esterlösungen sind bis jetzt untersucht:

Amylpropionat in Thymol.

Siedepunkt des Esters 159—160° (728·2 mm). Abdunstung desselben aus den Lösungen war hier nicht zu befürchten.

5·58 %ige Lösung.

ϑ	$t_1.s_1$	Δ (ber.[1])	Δ (interp.)
15·75°	350·1	3·25°	3·45°
18·29	294·5	3·17	3·33
19·10	279·0	3·17	3·27
20·91	249·2	3·12	3·28
23·33	214·6	3·15	3·25
23·50	212·3	3·16	3·24
25·13	193·3	3·15	3·12
26·79	175·9	3·17	3·08
27·21	172·0	3·16	3·09
		Mittel 3·167°	3·234°

Gefrierdepression, folgend:

a. Aus der mittels Schmelzwärme 27·5 (Eykman, loc. cit.) berechneten molekularen Erniedrigung 85°[2]) = **3·29°**.

b. Aus der experimentell gefundenen molekularen Depression 83°[2]) = **3·22°**.

Die Δber. und interp. zeigen eine genügende Konstanz und innerhalb der Versuchsfehler Übereinstimmung mit der sub a) und b) sich

---

[1]) Aus $t_1.s_1 = f(t + \vartheta)$ ergiebt sich nach Gleichung (1), Seite 425, $\Delta = \frac{1}{2}\left[a \pm \sqrt{(a+c)(a-c)}\right] \div \vartheta$, wobei $c = 194{\cdot}54$ und $\log_{\text{br.}} a = \log_{\text{br.}} (t_1.s_1 + 175{\cdot}94) \div 0{\cdot}0075771$.

[2]) Siehe Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.), Tabelle Seite 152.

berechnenden Gefrierpunktserniedrigung ($M = 144$ für Amylpropionat gesetzt). Denn nach Schätzung aller Fehlerquellen glaube ich die aus der Reibung berechneten Δ (namentlich bei den niederen Wärmegraden) von jenen bis zur ersten Dezimale unbeeinflusst erhalten zu haben.

Eine viel weniger gute Übereinstimmung mit der Gefrierdepression, ja ein Absinken der Δ-Werte mit der Temperatur, ergab eine 5·04 %ige Amylpropionatlösung bei höheren Wärmegraden[1]).

ϑ	Δ (ber.)	Δ (interp.)	Gefrierdepression ber. nach:
42·5°	2·63°	2·63°	
42·55	2·72	2·71	
44·40	2·56	2·66	a. = 2·98°
44·60	2·58	2·61	b. = 2·91°
45·30	2·51	2·54	
47·00	2·17	2·19	
48·60	2·07	—	

Abweichungen in demselben Sinne wie die eben besprochene Lösung zeigt auch eine 9·4 %ige, unter analogen Versuchsbedingungen[1]):

39·09°	4·90°	—	Gefrierdepression:
41·15	4·77	4·69°	a. = 5·55°
41·20	4·75	4·71	b. = 5·42°
43·00	4·68	4·70	
44·30	4·54	4·52	

Für nahe gleiche Temperaturen zeigt sich unverkennbar Proportionalität der aus der Reibung berechneten Δ zur Konzentration. Jedoch sind die letztaufgeführten beiden Versuchsreihen auf Grund sehr langer Durchflusszeiten bezüglich der Δ als weniger genau, als die entsprechenden Werte der vorhergehenden und folgenden Tabellen zu betrachten.

Äthylvalerat in Thymol.

Kochtemperatur des Esters 133—134° (728·4 mm), $M = 130$ gesetzt. Hier stimmten die bis jetzt nur mit einer Konzentration (4·06 %) ausgeführten Versuche selbst bis zu höheren Wärmegraden, innerhalb der angenommenen Fehlergrenzen, mit den Forderungen der Theorie.

ϑ	Δ (ber.)	Δ (interp.)	Gefrierdepression:
15·61°	2·58°	2·83°	
18·45	2·50	2·67	
21·23	2·57	2·70	
21·17	2·55	2·72	

[1]) Die Berechnung der Δ erfolgte analog Anmerkung [1]) der vorigen Seite nach Gleichung (2), S. 425.

ϑ	Δ (ber.)	Δ (interp.)	Gefrierdepression:
24·50	2·54	2·58	a. = 2·66°
27·50	2·64	2·58	b. = 2·59°
30·10	2·59	2·69	
32·95	2·53	2·58	
36·20	2·48	2·55	
39·65	2·50	2·79	
	Mittel 2·548°	2·669°	

Schliesslich sind zu weiterer Orientierung noch Versuche mit

Äthylacetat in Thymol

(3·70 %ige Lösung) ausgeführt worden, welcher Ester, mit geschmolzenem Kaliumacetat und Chlorcalcium behandelt, bei 75·2 bis 75·6° (727·7 mm) überging. $M = 88$ gesetzt.

16·20°	3·94°	4·05°	
18·50	3·97	3·98	a. = 3·57°
20·40	3·84	3·80	b. = 3·49°
22·62	3·90	3·90	
24·30	3·93	3·97	
	3·916°	3·940°	

Auch hier zeigen sich Abweichungen zwischen den Werten der Δ und den sub *a* und *b* angeführten. Versuche bei höheren Temperaturen erschienen wegen möglicher Verdunstungsfehler, verursacht durch die Flüchtigkeit des Äthylacetats, zu unsicher. Jedenfalls dürfte es geboten sein, zunächst das Äthylvalerat und dann die höher molekularen Ester, namentlich bei niederen Temperaturen, eingehender zu untersuchen, da hier die Jägersche Theorie wahrscheinlich zutreffen könnte.

Nach vorliegenden Versuchen zeigt sie sich thatsächlich bezüglich der Reibung von 5·58 %iger Amylpropionatlösung und 4·04 %iger Äthylvaleratlösung zum erstenmal innerhalb eines grösseren Temperaturintervalls genügend genau erfüllt. Denn es lässt sich hier die molekulare Gefrierdepression innerhalb 15—30° mit derselben üblichen Genauigkeit wie aus der Schmelzpunktserniedrigung ermitteln. Aber auch bei 5·04 und 9·4 %iger Amylpropionat- und 3·7 %iger Äthylacetatlösung sind immerhin die Abweichungen von der Theorie noch von ähnlicher Grössenordnung, wie sie bei Ermittelung molekularer Depressionen vorkommen können. Die daher geboten erscheinende Kontrolle durch experimentelle Gefrierpunktsbestimmung unterlag im letzteren Falle wegen Flüchtigkeit des zu Lösenden Bedenken, im ersteren sollen zuvor neue Versuche bei tieferliegenden Temperaturen angestellt werden.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der Universität.

Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. IV.[1])

Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff.

Von

Max Bodenstein.

(Mit 1 Figur im Text.)

Während bei der im vorigen Kapitel dieser Mitteilungen[2]) beschriebenen Untersuchung der Schwefelwasserstoffbildung meine sämtlichen Versuche Geschwindigkeitsmessungen gewesen waren, da weder eine Begrenzung des Vorgangs durch die umgekehrte Reaktion eintrat, noch auch die Existenz der von Pélabon behaupteten „falschen Gleichgewichte" von mir bestätigt werden konnte, so war beim Studium des Selenwasserstoffs auch auf Gleichgewichtszustände Rücksicht zu nehmen. Denn durch die Arbeiten von Ditte[3]) und Pélabon[4]) war der unzweifelhafte Nachweis erbracht worden, dass hier stets Bildung und Zerfall des Gases unter gleichen Versuchsbedingungen vor sich geht. Beide Reaktionen führen nach den Befunden des letztgenannten Forschers indes nur oberhalb 320° zu den bekannten „wahren" Gleichgewichten, während unterhalb der genannten Temperatur Bildung sowohl wie Zerfall der Verbindung bei seinen Versuchen weit vor der Erreichung des zu erwartenden Endzustandes Halt machten, und so zu den Erscheinungen der „falschen Gleichgewichte" Anlass gaben.

Um nun dem Wesen dieser letzteren näher zu kommen, beabsichtigte ich, wie ich schon oben[5]) ausführte, ihr allmähliches Eintreten durch Geschwindigkeitsmessungen zu verfolgen; um diesen indes den Erfolg zu sichern, schien es mir erforderlich, derartige Versuche erst in dem Temperaturgebiet vorzunehmen, wo die Gleichgewichtsverhältnisse völlig klargestellt waren. Die Ergebnisse dieser Messungen wären also zunächst mitzuteilen, doch mögen mir vorher noch einige Worte über die Methode der Untersuchung gestattet sein.

[1]) I—III. siehe diese Zeitschr. **29**, 147 und 295 (1899). — Ich möchte hier einen Druckfehler berichtigen, der sich durch ein Missverständnis bei der Korrektur auf Seite 308 der II. Abhandlung eingeschlichen hat, deren erste Zeile heissen muss:

$$k_1 = \frac{2 . \log \dfrac{4ab - x . \left[a + b - \sqrt{(a+b)^2 - 4ab . (1-4)\, K}\right]}{4ab - x . \left[a + b + \sqrt{(a+b)^2 - 4ab . (1 - 4K)}\right]}}{0{\cdot}4343 . t . \sqrt{(a+b)^2 - 4ab . (1 - 4K)}} .$$

[2]) Diese Zeitschr. **29**, 315 (1899). [3]) Ann. de l'École norm. sup. (1) **2**, 293.

[4]) Diese Zeitschr. **26**, 657 (1898). [5]) Diese Zeitschr. **29**, 157 (1899).

Ausführung der Versuche.

Die Ausführung der Versuche über die Vereinigung von Selen und Wasserstoff war, was Herstellung, Erhitzung und Analyse der Versuchsobjekte anlangt, völlig die beim Schwefelwasserstoff[1]) verwendete, unter Ersatz des Schwefels durch Selen, das aus einem käuflichen Präparat — praec. rub. von Merck-Darmstadt — durch das übliche Reinigungsverfahren (Sublimation als Selendioxyd und Reduktion mit schwefliger Säure) in der sorgfältigsten Weise hergestellt war. Die Menge des eingeführten Selens betrug 0·1 bis 0·2 g auf 20 ccm Wasserstoff, mithin eine Quantität, die nach Pélabons Bestimmungen nur ganz unmerkliche Mengen Selenwasserstoff aufzulösen vermag, aber immer vollständig ausreichte, um den ihr zur Verfügung stehenden Raum mit Selendampf zu sättigen. Die Selenstückchen wurden in den mit der Quecksilberluftpumpe verbundenen Versuchsröhrchen geschmolzen, um die letzten Reste flüchtiger Verunreinigungen zu entfernen, und überzogen dabei die Oberfläche derselben mit einem feinen Sublimat, das später bei den Versuchen eine grosse Rolle spielte.

Natürlich schien es mir wünschenswert, auch den entgegengesetzten Vorgang, die Zersetzung des fertigen Selenwasserstoffs, einer Untersuchung zu unterziehen, und hier stiess ich bei der Darstellung des Gases auf einige Schwierigkeiten, da nicht eben eingehende Angaben über dieselbe in der Litteratur zu finden waren. Nach Berzelius[2]) soll Fünffach-Selenphosphor sich mit Wasser umsetzen und Selenwasserstoff liefern; die Herstellung der Phosphorverbindung gelang leicht, aber ihre Zersetzung mit Wasser erfolgte äusserst langsam, für meinen Füllapparat ganz ungeeignet. Ich löste dann den Selenphosphor in Kalilauge, füllte die Lösung in den Entwickelungskolben meines Apparats, liess sie dort durch Umgeben mit Kältemischung gefrieren und konnte dann durch Überschichten mit einer stark gekühlten, mit Kochsalz versetzten Salzsäure einen ruhigen Gasstrom erzeugen.

Derselbe enthielt indes Kohlensäure, die sich bei der Digestion der Phosphorverbindung mit Kalilauge nicht völlig hatte ausschliessen lassen. Ich stellte daher die Selenkaliumlösung für die unten mitgeteilten Versuche in der Weise her, dass ich reinen Wasserstoff über Selen leitete, das am Boden eines langen und ziemlich weiten Reagenzrohres aus schwer schmelzbarem Glase in gelindem Sieden erhalten wurde. Hier verband sich der Wasserstoff zum Teil (etwa 40 %) mit dem Selen

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 315 (1899).

[2]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **1**, 677.



und gab dann seinen Selenwasserstoffgehalt an eine im Vorlagekolben selbst aus alkoholischer Lösung durch Abblasen des Alkohols mit dem Dampfe eines lange ausgekochten Wasserquantums völlig kohlensäurefrei erhaltenen Kalilauge ab[1]). Die Selenkaliumlösung wurde dann unter Ausschluss von Kohlensäure in kleine Fläschchen abgehebert, die gut verstopft über Natronkalk aufbewahrt wurden, und deren Inhalt jedesmal vollständig bei einer Füllung zur Verwendung gelangte. Sie lieferte so einen kohlensäurefreien, durch Temperaturänderung gut zu regulierenden Strom von reinem Selenwasserstoff, der dann in der üblichen Weise in Röhrchen von Bombenglas eingeschlossen wurde.

Geschwindigkeitsmessungen über 320°.

Um mit diesem Material nun Geschwindigkeitsmessungen auszuführen, war zunächst eine geeignete Versuchstemperatur aufzusuchen, da Pélabons nur auf Gleichgewichtsbestimmungen hinzielende Untersuchungen über eine solche keine sicheren Schlüsse gestatteten. Einige hierzu unternommene orientierende Versuche ergaben, von den freien Elementen ausgehend — x bezeichnet den verbundenen Anteil des Wasserstoffs —:

Tabelle 1.

444°.

t	x
1 Stunde	0·3303
1 „	0·3304
3 „	0·3408
3 „	0·3358

Tabelle 2.

324°.

t	x
24 Stunden	0·054
48 „	0·173
48 „	0·158

Pélabon giebt für 440° als Grenze der Vereinigung 0·352, für 325° 0·192; also wären die Zahlen der Tabelle 1 kaum, die von Tabelle 2 (48 Stunden) auch nicht mehr erheblich vom Endzustande entfernt; die Zeiten aber, welche Pélabon zu seinen Versuchen benötigte, waren sehr viel grössere: bei 470° 50 Stunden und bei 325° ca. 200 Stunden.

Meine Versuche gingen also bedeutend schneller als die von Pélabon, zugleich aber, solange der Endzustand noch nicht erreicht war — Tabelle 2 — äusserst unregelmässig. Den Grund beider Erscheinungen fand ich bald in dem durch Sublimation auf der Gefässwand gebildeten Selenüberzug, der die Vereinigung der beiden Elemente stark beschleu-

[1]) Aus Pélabons Thèse, die mir allerdings erst während der Abfassung dieser Zeilen zur Verfügung stand, ersah ich, dass er auch bereits dies Verfahren zur Herstellung eines an Selenwasserstoff reichen Gasgemenges benutzte, ohne allerdings die Verbindung daraus zu isolieren (Thèse Seite 47).

nigte — ganz im Gegensatz zu den Ergebnissen der Schwefelwasserstoffversuche, die niemals einen Einfluss der Schwefeloberfläche hatten erkennen lassen.

Die oben mitgeteilten Resultate ergaben Kugeln, bei denen sich unbeabsichtigterweise etwas von dem Selensublimat gebildet hatte. Ich stellte danach einige her, in denen es, durch einseitiges Erhitzen der Kugeln, natürlich immer im vollkommenen Vakuum, die ganze kälter gebliebene Hälfte ziemlich gleichmässig überdeckte; die Vereinigung erfolgte schneller und unverkennbar regelmässiger (siehe unten Tabelle 3). Dann sublimierte ich aus analog behandelten Röhrchen einen Teil des auf der einen Seite niedergeschlagenen Selens wieder auf die andere zurück, so dass die ganze Kugel damit überzogen war; die Folge war eine nochmalige Beschleunigung des Vorgangs, allerdings leider ohne dass dabei auch der regelmässige Gang des Umsatzes gewonnen hätte (Tabelle 4). Als ich endlich statt der gebräuchlichen „Kugeln" nur etwa 6 mm weite Röhrchen anwandte, die sonst ganz wie die letztgenannten behandelt worden waren, erfuhr die Geschwindigkeit noch einmal eine Zunahme, da, aufs gleiche Gasvolum berechnet, die Grösse der Selenfläche nochmals gewachsen war (Tabelle 6). Allein auch hier erwiesen sich die Versuche als sehr unregelmässig, so dass ich davon absehen musste, auf diesem Wege zu exakten Messungen zu gelangen.

Diese Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Wachsen der Berührungsfläche zwischen Selen und Wasserstoff erweckte natürlich zunächst den Eindruck, als ob die Vereinigung zwischen flüssigem Selen und Wasserstoff vor sich ginge — nicht, wie ich es beim Schwefelwasserstoff hatte nachweisen können, in der Dampfphase —, oder aber wenigstens den, dass durch die Reaktion der Selendampf viel schneller verbraucht würde, als er von dem flüssigen Element nachgeliefert würde. Allein in diesen beiden Fällen hätte nicht nur die Geschwindigkeit der Selenwasserstoffbildung mit der Grösse des Selenüberzuges variieren müssen, sondern auch das Gleichgewicht, oder vielmehr der Punkt, auf den sich die beiden inversen Reaktionen zunächst einstellen — das endgültige Gleichgewicht ist selbstverständlich auch hiervon unabhängig —: Denn die Bildung wäre beschleunigt worden durch die innigere Berührung von Wasserstoff mit flüssigem Selen, für die Zersetzung aber des gasförmigen Selenwasserstoffs wäre derartiges in beiden Fällen nicht zu erwarten gewesen.

Darauf gerichtete Versuche, die ich unten im Verein mit den übrigen Gleichgewichtsbestimmungen wiedergeben will, zeigten indessen dass das Gleichgewicht nicht abhängig ist von der Güte des Selenüber-

zuges: mithin musste die Wirkung des letzteren eine rein katalytische sein, und eine weitere Folgerung war notwendigerweise die, dass auch die Geschwindigkeit der Zersetzung von der Grösse der Selenoberfläche beeinflusst wird.

Die Stichhaltigkeit der letzteren konnte sehr anschaulich erwiesen werden einmal an solchen Kugeln, deren Wände vor der Einführung des Selenwasserstoffs mit Selen überkleidet worden waren, und auf der anderen Seite an solchen, die nichts von dem freien Element enthielten. Allerdings bildete sich auch bei diesen mit fortschreitender Zersetzung eine Abscheidung von festem oder flüssigem Selen, mit deren Zunahme die Geschwindigkeit wuchs; aber erst nachdem erheblichere Mengen niedergeschlagen waren, kam die Reaktion einigermassen lebhaft in Gang (Tabelle 7), ohne indes jemals die Geschwindigkeit zu erreichen, welche die mit dem Element vorbereiteten Kugeln schon im Anfang der Umsetzung zeigten (Tabelle 8).

Der Selenüberzug wirkt also in eminenter Weise als katalytischer Beschleuniger auf die Reaktion ein, ein Umstand, der sich mir später, bei der Untersuchung der Verhältnisse in den niedrigen Wärmegraden von unschätzbarem Werte erwies[1]). Hier allerdings, bei der Anstellung von Geschwindigkeitsversuchen, war er äusserst störend und verhinderte völlig den glatten Gang der Reaktion, wie er bei dem ganz nahestehenden Schwefelwasserstoff so gut zu beobachten gewesen war.

Dennoch gelang es, das Gesetz des Vorganges mit völlig hinreichender Sicherheit festzustellen, wenn auch die Sauberkeit in der Übereinstimmung von Versuch und Rechnung sehr zu wünschen übrig liess.

Nach Analogie der bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs gemachten Beobachtungen war zu erwarten, dass die Vereinigung der Elemente vor sich gehen würde nach:

$$H_2 + Se = H_2Se, \quad \frac{dx}{dt} = \varkappa . C_{H_2} . C_{Se}.$$

Die Konzentration des Selens im gesättigten Dampf ist natürlich wieder konstant, es wird daher wieder:

$$\frac{dx}{dt} = k . C_{H_2}.$$

Nun verläuft die Reaktion im vorliegenden Falle nicht nur im Sinne der Bildung der Verbindung, sondern diese zerfällt auch wieder.

[1]) und der mich von selbst auf den von Ostwald in seinem Referat über Pélabons Arbeit (diese Zeitschr. 24, 382) vorgeschlagenen Weg zur Aufklärung dieser Verhältnisse führte.

Wir schreiben daher:

$$H_2 + Se \rightleftarrows H_2Se,$$

und: $$\frac{dx}{dt} = k.C_{H_2} - k_1.C_{SeH_2} = k.(a-x) - k_1 x,$$

wenn a die anfängliche Wasserstoffkonzentration bedeutet.

Für diese Gleichung hat Kistiakowsky[1]) eine sehr bequeme integrierte Form abgeleitet, nämlich:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{\xi}{a} \cdot \ln \frac{\xi}{\xi - x},$$

wo ξ den Maximalwert von x bedeutet, den dieses nach Eintritt des Gleichgewichts erreicht hat.

Die Gleichung gilt für Versuche, die von den freien Elementen ausgehen; eine ebensolche beherrscht den Zersetzungsvorgang, wenn man k durch k_1, ξ durch ξ_1, a durch a_1 und x durch x_1 ersetzt und so alle diese Grössen auf den Zersetzungsvorgang bezieht:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{\xi_1}{a_1} \cdot \ln \frac{\xi_1}{\xi_1 - x_1}.$$

Bei der Berechnung meiner Versuche setzte ich a und a_1 gleich 1, indem ich sowohl x als ξ in Bruchteilen von a ausdrückte; dadurch wurde aber weiter $\xi + \xi_1 = 1$ — derselbe Gleichgewichtszustand muss von beiden Seiten erreichbar sein — und endlich benutzte ich Briggische Logarithmen statt der natürlichen, und die Form, welche die Gleichungen annahmen, war somit:

$$k = \frac{\xi}{t} \cdot \log \frac{\xi}{\xi - x} \quad \text{und} \quad k_1 = \frac{\xi_1}{t} \cdot \log \frac{\xi_1}{\xi_1 - x_1}.$$

Ihre Prüfung am Versuche erfolgte auf drei Wegen: erstens mussten innerhalb einer Reihe die Werte von k konstant sein und ebenso die von k_1; zweitens mussten diese Werte von der Anfangskonzentration unabhängig sein, da diese nicht mehr in den Gleichungen vorkommt; drittens mussten, gemäss der Definition des Gleichgewichtszustandes, k und k_1 zu einander in der Beziehung stehen, dass

$$k/k_1 = K = \xi/\xi_1, \quad \text{oder} \quad k = k_1 . \xi/\xi_1 \qquad \text{ist.}$$

Inwieweit der Versuch diese drei Beziehungen bestätigt, ergiebt sich aus den folgenden Tabellen, welche die bezüglichen, bei 324° angestellten Versuche enthalten, und aus denen gleichzeitig die oben geschilderte Wirkung des Selenüberzuges hervorgeht.

Der zur Berechnung erforderliche Wert von $\xi = 0{\cdot}226$ für Bildung, $\xi_1 = 0{\cdot}774$ für Zersetzung wurde der Tabelle 12 auf S. 442 entnommen.

[1]) Diese Zeitschr. 27, 252 (1898).

Tabelle 3.

Bildung bei 324°; halbseitiger Selenüberzug; $a = 0{\cdot}890$.

t	x_1	x_2	x Mittel	k
120	0·039	0·048	0·044	0·000118
360	0·062	0·080	0·071	0·000130
720	0·127	0·164	0·145	0·000141
1080	0·165	0·121	0·143	0·000092
1440	0·181	0·187	0·184	0·000116
				Mittel 0·000119

Tabelle 4.

Bildung bei 324°; allseitiger Selenüberzug; $a = 0{\cdot}931$.

240	0·080	0·103	0·091	0·000211
480	0·166	0·208	0·187	0·000365
720	0·170	0·150	0·160	0·000169
960	0·205	0·210	0·208	0·000291
				Mittel 0·000251

Tabelle 5.

Bildung bei 324°; allseitiger Selenüberzug; $a = 0{\cdot}364$.

248	0·075	—	0·075	0·000159
480	0·180	0·173	0·177	0·000312
720	0·152	0·183	0·168	0·000188
960	0·180	—	0·180	0·000160
				Mittel 0·000220

Tabelle 6.

Bildung bei 324°; schmale „Kugeln"; $a = 0{\cdot}912$.

60	0·066	0·069	0·068	0·000585
120	0·039	0·099	0·069	0·000298
180	0·131	0·178	0·155	0·000631
240	0·185	0·178	0·182	0·000670
300	0·160	0·178	0·169	0·000451
				Mittel 0·000527

Tabelle 7.

Zersetzung bei 324°; ohne Selenüberzug; $a_1 = 0{\cdot}925$.

				k_1
240	0·050	0·118	0·084	0·000161
480	0·078	0·038	0·058	0·000055
720	0·131	0·058	0·095	0·000061
960	0·143	0·135	0·139	0·000069
1200	0·253	0·251	0·252	0·000110
2880	0·755	0·751	0·754	0·000428

Tabelle 8.

Zersetzung bei 324°; allseitiger Selenüberzug; $a_1 = 0.850$.

t	x_1	k_1
30	0·054	0·000762
60	0·093	0·000716
90	0·145	0·000775
120	0·121	0·000476
150	0·134	0·000426
180	0·185	0·000509
210	0·198	0·000473
240	0·268	0·000596
270	0·269	0·000531
300	0·350	0·000674
330	0·436	0·000873
360	0·405	0·000692
390	0·495	0·000877
		Mittel 0·000644

Die Tabellen lassen erkennen, dass die oben abgeleiteten Beziehungen im ganzen befriedigend erfüllt sind. Die Konstanz der Werte von k und k_1 ist zwar auch innerhalb der einzelnen Reihen eine recht mässige; aber nirgends — ausser natürlich in Tabelle 7 — ist ein „Gang" derselben zu finden, der unverkennbar zu Tage treten würde, wenn der Vorgang von einem anderen als dem angewandten Gesetz beherrscht würde. Auch die zweite Forderung, dass die Geschwindigkeit von der Anfangskonzentration unabhängig sein muss, findet sich beim Vergleich der Tabellen 4 und 5 vollauf befriedigt; während die Wasserstoffkonzentration fast aufs Dreifache stieg, blieb die Konstante ungeändert. Endlich bliebe noch zu zeigen, dass die Geschwindigkeit der Bildung und Zersetzung in dem verlangten Zusammenhang stehen, dass $k = k_1 . \xi / \xi_1$ ist. Der Vergleich lässt sich natürlich nur ausführen an solchen Versuchen, die mit gleicher Selenoberfläche angestellt wurden, also mit denen der Tabellen 4 und 5 auf der einen, 8 auf der anderen Seite. Danach müsste der Wert von k sich ergeben zu:

$$k = 0.000644 . \frac{0.226}{0.774} = 0.000188.$$

Der gefundene Wert von k beträgt 0·000238. Der Unterschied ist nicht unerheblich, kann aber gleichwohl sicherlich auf Rechnung der Versuchsfehler gesetzt werden.

Der wesentlichste derselben besteht natürlich in der Unmöglichkeit, die Selenoberflächen in den verschiedenen Kugeln — von denen ja jede nur zu einem Versuch gebraucht werden konnte — in gleichmässiger Güte und Ausdehnung herzustellen, während doch, wie ich

schon oben ausführte, und wie aus den Tabellen ohne weiteres in die Augen springt, diese Daten einen ganz ungeheuren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausüben.

Für diesen Einfluss ergiebt sich aber aus den in den Tabellen gegebenen Zahlen auch ein einfacher quantitativer Ausdruck, wenn man die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten mit dem Verhältnis zwischen Selenoberfläche und Volum der reagierenden Gase vergleicht. Diese beiden Grössen lassen sich aus den innerhalb der einzelnen Reihen ziemlich übereinstimmenden Dimensionen der Gefässe ganz gut ermitteln. Die in den Tabellen 3 bis 5 verwendeten Rohre hatten etwa 1·6 cm lichten Durchmesser und 11 cm Länge, die der Tabelle 6 hingegen bei gleicher Länge nur 0·6 cm Durchmesser. Daraus ergaben sich, natürlich nur angenähert, die

	Tabelle 3	4—5	6
Selenoberflächen	30 qcm	60 qcm	20 qcm
Volumina	20 ccm	20 ccm	3 ccm
Verhältnisse beider	1·5 : 1	3 : 1	6·7 : 1

In den drei verglichenen Reihen stehen demnach diese Quotienten in dem Verhältnis: $1{\cdot}5 : 3 : 6{\cdot}7 = 1 : 2 : 4{\cdot}5$,
während die Geschwindigkeitskonstanten sich verhalten wie:

$$119 : 238 : 527 = 1 : 2 : 4{\cdot}4,$$

was in überraschender[1]) Weise mit obigem übereinstimmt.

Nun ist aber die Geschwindigkeitskonstante ihrer Definition gemäss der in der Zeiteinheit umgesetzte Bruchteil der reagierenden Substanz unter der allerdings meist nicht realisierbaren Voraussetzung, dass die Konzentration der letzteren konstant gehalten wird. Es ist also:

$$k = \frac{\text{umgesetzter Wasserstoff}}{\text{Gesamtwasserstoff}},$$

und diese Grösse erwies sich proportional dem Bruch:

$$\frac{\text{Selenoberfläche}}{\text{Volum des Rohres}}.$$

Die beiden Nenner sind einander aber selbstverständlich proportional, also auch die beiden Zähler. Der umgesetzte Wasserstoff ist proportional der Grösse der Selenoberfläche — ein quantitativer Ausdruck für die schon oben abgeleitete Folgerung, dass die Reaktion katalytisch durch den Selenüberzug be-

[1]) Diese exakte Übereinstimmung mag zum Teil Zufall sein, zum Teil beruht sie aber sicherlich darauf, dass hier nur Mittelwerte von mindestens zehn Bestimmungen zum Vergleich benutzt wurden.



schleunigt wird, allerdings mit der Erweiterung, dass die Reaktion sich ausschliesslich an dieser Selenfläche vollzieht.

Der gleiche Satz muss nun aber, da das Gleichgewicht, mithin das Verhältnis k/k_1, nicht von der Güte des Selenüberzuges abhängig ist, auch für die Zersetzung gelten, und hier gewinnt er noch eine sehr anschauliche Bestätigung in den Tabellen 7 und 8. Fände die Zersetzung ganz ausschliesslich katalytisch an der Selenoberfläche statt, so hätte sich bei den Versuchen der Tabelle 7, die ohne vorher bereiteten Selenüberzug angestellt wurden, überhaupt keine Reaktion zeigen dürfen; so strikte den obigen Satz auszusprechen, ist daher unstatthaft. Aber sobald durch den langsam auch ohne Katalyse vor sich gehenden Zerfall des Gases etwas Selen auf der Gefässwand niedergeschlagen ist — und das ist bei der minimalen Tension des Selendampfes bei 324° bereits der Fall, wenn etwa $^1/_2$ % des Gases zerfallen sind —, so beginnt schon die Beschleunigung. Trotzdem aber sind die „Konstanten" in Tabelle 7 — abgesehen von dem ersten, wohl durch einen Zufall so hohen Wert — noch eine ganze Zeitlang nicht $^1/_{10}$ so gross, wie die in Tabelle 8. Die nichtkatalytische Zersetzung in der Gasmasse geht daher zum mindesten zehnmal so langsam, wie die an der Selenoberfläche, und das bedeutet — und würde es bedeuten, auch wenn die Genauigkeit der Messungen ganz erheblich grösser wäre —, dass die Gesamtreaktion so gut wie ausschliesslich katalytisch verläuft, was ich für den Bildungsvorgang, bei der Unmöglichkeit, gesättigten Selendampf ohne Selentropfen herzustellen, nur rechnerisch ableiten konnte.

Die vorstehenden Geschwindigkeitsmessungen lassen also eine Gasreaktion kennen lernen, die durch einen in fester oder flüssiger Form vorhandenen Katalysator so regelmässig beschleunigt wird, dass sich die Grösse der Beschleunigung rechnerisch mit gutem Anschluss an die Versuchsresultate ableiten lässt, — gewiss ein ziemlich überraschendes Ergebnis bei der grossen Regellosigkeit, die im allgemeinen das kinetische Studium der Gasreaktionen so undankbar gestaltet, und jedenfalls der erste Fall eines derartigen Vorgangs.

Es war mir aber nicht nur aus diesem Grunde sehr erfreulich, diese Beziehungen hier auffinden zu können, sondern auch deshalb, weil ich kurze Zeit vorher bei der Untersuchung der Knallgasvereinigung, deren Ergebnisse ich im nächsten Teil dieser Abhandlungen niedergelegt habe, zu ganz der gleichen Folgerung gelangt war: auch dort hatte sich aus der Proportionalität der Quotienten $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volum}}$ und der Ge-

schwindigkeitskonstanten bei Anwendung verschieden geformter Rohre ergeben, dass die Reaktion ausschliesslich an der Gefässoberfläche vor sich ging, die bei jenen Versuchen aus Porzellan bestand. Aber während ich dort das rein rechnerisch ermittelte Ergebnis natürlich ebensowenig durch Ausschluss der Porzellanoberflächen auch noch in anschaulicher Weise exemplifizieren konnte, wie bei den mitgeteilten Bildungsversuchen, war dies hier bei den Reihen der Tabellen 7 und 8 sehr wohl möglich, und auch deshalb erschien mir ein näheres Eingehen auf diese Erscheinungen beim Selenwasserstoff sehr wertvoll.

Auffindung der wahren Gleichgewichte unter 320°.

So erfreulich nun aber in dieser Richtung die Ergebnisse der mitgeteilten Geschwindigkeitsmessungen waren, so wenig liessen sie den beabsichtigten Weg gangbar erscheinen, durch Geschwindigkeitsversuche der Frage nach den „falschen Gleichgewichten" bei niederer Temperatur näher zu kommen.

Sie wiesen aber dafür eine andere Richtung, in der wahrscheinlich das Ziel zu erreichen war, sie bestätigten aber auch in gewissem Sinne meine schon früher ausgesprochene Vermutung, dass die Versuchszeiten, die zur Auffindung der „falschen Gleichgewichte" geführt hatten, nur zu kurz gewesen waren, um zu den wahren Endzuständen zu gelangen.

Pélabon giebt über die Art, wie er etwa sein Selen in den Röhrchen ausbreitete, nichts an, und aus einigen vorhandenen Andeutungen glaube ich schliessen zu dürfen, dass es einfach in Form eines Tropfens am unteren Ende des Röhrchens lag. Bei dieser Anordnung muss aber die Geschwindigkeit mit fallender Temperatur ganz ungeheuer abnehmen: zu dem üblichen Rückgang, den alle Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Abnahme der Temperatur zeigen, zu dem weiteren, der durch die immer geringer werdende Tension und Konzentration des Selendampfs bewirkt wird, zu diesen beiden kommt noch die Verzögerung, die infolge der immer geringer werdenden Diffusionsgeschwindigkeit des Selendampfs auftritt, kurz die Vereinigung wird durch drei Faktoren mit abnehmender Temperatur ganz ungeheuer verlangsamt, und es hätte daher ganz ausserordentlich ausgedehnter Versuchszeiten bedurft, um in den niederen Wärmegraden die Erreichung der wahren Gleichgewichte überhaupt möglich erscheinen zu lassen, Versuchszeiten, welche die von Pélabon benutzten um das Zehn- und Mehrfache übertrafen.

Diesen Schwierigkeiten überhob mich nun die starke Beschleunigung, welche die Vorgänge durch den Selenüberzug erfuhren, und ich habe

daher versucht, auch für die niedrigen Temperaturen direkt bis zu den wahren Gleichgewichten zu gelangen. Dass dieser Gedanke aussichtsreich war, erwiesen zunächst zwei Versuche von mässiger Dauer: zwei Kugeln, die, mit ausgebreitetem Selen und Wasserstoff beschickt, nur zwölf Tage lang auf 254° erhitzt worden waren, gaben beim Öffnen für das Verhältnis von verbundenem zum gesamten Wasserstoff:

$$x_1 = 0{\cdot}1038; \qquad x_2 = 0{\cdot}0821,$$

also Zahlen, welche den von Pélabon in 1, $1^1/_2$ und 2 Monaten erreichten und als Grenzen bezeichneten Werte von 0·025, 0·023 und 0·025 weit hinter sich lassen.

Zur weiteren Verfolgung der Angelegenheit war daher nichts weiter erforderlich als gut funktionierende Thermostaten und ein wenig Geduld, und so gelangte ich ohne besondere Mühe auch bei diesen niedrigen Temperaturen zur Auffindung der wahren Gleichgewichte, die sich als wirkliche Endzustände dadurch charakterisieren, dass sie sowohl von den freien Elementen, wie von dem fertigen Selenwasserstoff aus erreicht wurden. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Versuche, die wohl keiner weiteren Erläuterung bedürfen.

Tabelle 9.

254°.

t in Tagen	ξ	t in Tagen	ξ
Bildung		Zersetzung	
$49^1/_4$	0·1396	45	0·1415
„	0·1314	„	0·1426
50	0·1447	$60^1/_2$	0·1367
„	0·1378	„	0·1355
62	0·1408		
„	0·1382		
Mittel	0·1388	Mittel	0·1391

Tabelle 10.

274°.

t in Tagen	ξ	t in Tagen	ξ
Bildung		Zersetzung	
34	0·1712	28	0·1698
„	0·1649	„	0·1676
„	0·1630	„	0·1707
47	0·1740	„	0·1700
„	0·1738	„	0·1687
„	0·1690	41	0·1704
„	0·1686	„	0·1747
		„	0·1681
Mittel	0·1692	Mittel	0·1701

Tabelle 11.

301°.

Bildung		Zersetzung	
t in Tagen	ξ	t in Tagen	ξ
17	0·2025	$12^3/_4$	0·2046
"	0·2070	"	0·2064
"	0·2035	"	0·2077
"	0·2064	"	0·2016
"	0·2066	"	0·2051
		"	0·2040
	Mittel 0·2052		Mittel 0·2046

Gleichgewichtsbestimmungen über 320°.

Die durch die vorstehenden Versuche festgestellte Thatsache, dass auch unterhalb 320° der Gleichgewichtszustand zwischen Selenwasserstoff und seinen Elementen ein wahrer, von beiden Seiten erreichbarer ist, wenn man nur mit hinreichenden Erhitzungszeiten arbeitet, enthält also den Beweis, dass die von Pélabon beobachteten „falschen Gleichgewichtszustände“ nur Folgen ungenügender Versuchsdauer waren, und damit wäre das beim Beginn dieser Arbeit gesteckte Ziel erreicht. Ich fand indes auch in dem von Pélabon mitgeteilten, auf höhere Temperaturen bezüglichen Material allerlei Beobachtungen und Berechnungen, die mir durchaus nicht einwandsfrei erschienen. Ich habe daher auch noch für eine ganze Anzahl höher liegender Wärmegrade Gleichgewichtsbestimmungen ausgeführt, die ich in den nachstehenden Tabellen zusammenstelle. Bei einigen derselben finden sich die Versuche über den fehlenden Einfluss des Selenüberzuges aufs Gleichgewicht, die ich durch passende Fussnoten kenntlich gemacht habe. Bis 400° habe ich den Endzustand von beiden Seiten aufgesucht, oberhalb dieser Temperatur nur von der einen, von Kugeln ausgehend, die mit einigen gröberen Selenstückchen und freiem Wasserstoff beschickt worden waren, da es mir nicht rätlich erschien, Zersetzungsversuche mit dem dabei sich bildenden Selenniederschlag anzustellen in Wärmegraden, wo die Reaktionen an sich schon fast zu schnell verlaufen, um die Kugeln hinreichend plötzlich abkühlen zu können.

In Tabelle 18 stellte ich die von mir beobachteten Gleichgewichte, die danach mit einer Gleichung:

$$\xi = a + bt + ct^2$$

berechneten und endlich die aus Pélabons Formel[1])

[1]) Diese Zeitschr. 26, 674 (1898).

t in Stunden	ξ	t in Stunden	ξ

Tabelle 12.

324°.

Bildung		Zersetzung	
120 [1])	0·2267	72 [1])	0·2309
„	0·2245	„	0·2283
„	0·2260	„	0·2260
„	0·2296	90 [3])	0·2196
78 [2])	0·2194	„	0·2213
„	0·2324		
Mittel	0·2267	Mittel	0·2250

Tabelle 13.

356°.

Bildung		Zersetzung	
16 [2])	0·2523	17 [1])	0·2588
„	0·2617	„	0·2605
„	0·2602	„	0·2570
24 [2])	0·2619		
„	0·2551		
48 [2])	0·2659		
Mittel	0·2595	Mittel	0·2591

Tabelle 14.

377°

(378°) Bildung		(376°) Zersetzung	
$5^1/_2$	0·2840	$5^1/_2$	0·2799
„	0·2921	„	0·2789
„	0·2837	„	0·2811
„	0·2847	„	0·2786
„	0·2834	„	0·2752
Mittel	0·2817	Mittel	0·2787

Tabelle 15. 405° Bildung		Tabelle 16. 444° Bildung		Tabelle 17. 493° Bildung	
t in Stunden	ξ	t in Stunden	ξ	t in Stunden	ξ
13	0·3048	2	0·3396	6	0·3761
„	0·3041	3	0·3406	„	0·3757
„	0·3068	„	0·3408	„	0·3778
„	0·3061	„	0·3358	„	0·3768
„	0·3087	$3^1/_4$	0·3415	„	0·3796
„	0·3018				
Mittel	0·3054	Mittel	0·3397	Mittel	0·3772

[1]) Mit allseitigem Selenüberzug. [2]) Mit halbseitigem Selenüberzug.
[3]) Ohne anfänglichen Selenüberzug.

Tabelle 18.

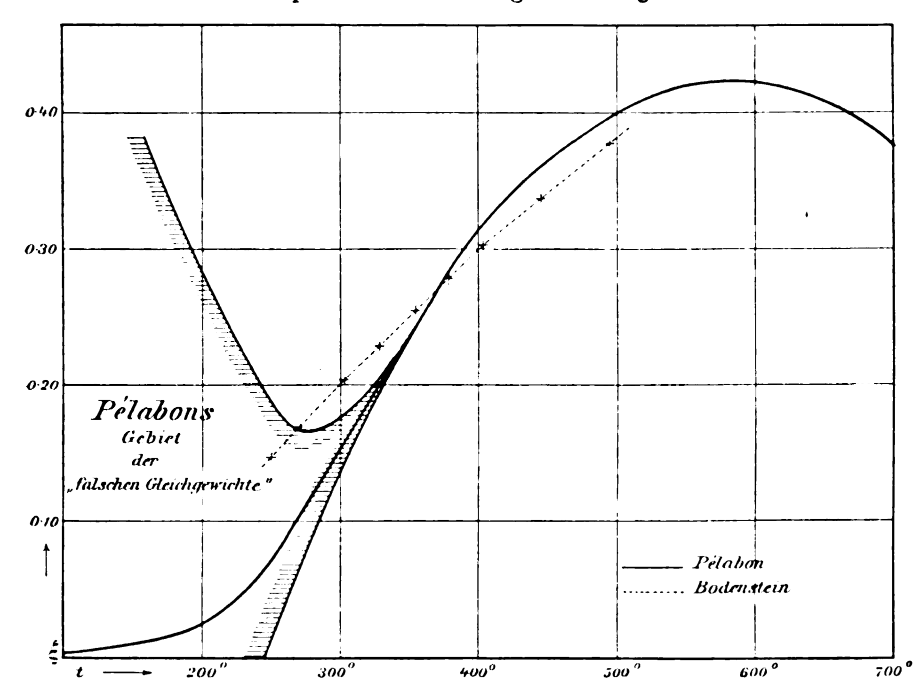
Gleichgewichte.

	Bildung	Zersetzung	Mittel	ξ ber.	ξ ber. Pélabon
254°	0·1388	0·1391	0·1390	0·1456	0·081
274	0·1692	0·1701	0·1697	(0·1697)	0·110
301	0·2052	0·2046	0·2049	0·2007	0·152
324	0·2267	0·2250	0·2259	0·2263	0·191
356	0·2595	0·2591	0·2593	0·2596	0·244
377	0·2817 [1])	0·2787 [2])	0·2802	(0·2802)	0·277
405	0·3054	—	0·3054	0·3063	0·322
444	0·3397	—	0·3397	0·3398	0·354
493	0·3772	—	0·3772	(0·3772)	0·387

$$\xi = -0{\cdot}2358 + 0{\cdot}001776\, t - 0{\cdot}0000010804\, t^2.$$

$$\ln \frac{p_1}{p_3} = \frac{13170{\cdot}3}{T} + 15{\cdot}33 \ln T - 119{\cdot}88$$

für meine Versuchstemperaturen sich ergebenden ξ-Werte zusammen.



Man erkennt sogleich, dass eine Übereinstimmung zwischen unseren Versuchsdaten nicht im entferntesten vorhanden ist; nicht nur, dass die einzelnen Zahlen divergieren, auch der ganze Gang der Gleichgewichts-

[1]) 378°. [2]) 376°.

verschiebung mit den Änderungen der Temperatur ist ein völlig verschiedener, wie am anschaulichsten aus einer graphischen Darstellung hervorgehen dürfte.

Nun bin ich aber nicht in der Lage, den Grund hierfür in irgendwelchen Fehlern von Pélabons Versuchsanordnung nachzuweisen, und für den Leser ist daher keine Veranlassung, meine Daten etwa für richtiger anzusehen, als die von Pélabon, zumal sich beide gleich gut durch Interpolationsformel darstellen lassen.

Auffallend ist zwar bei ihm, dass seine Formel sich den Versuchen gut anschliesst, obschon bei ihrer Ableitung über die in Rechnung zu setzenden Temperaturen grosse Unklarheit herrscht. Er verwendet nämlich hierzu die Bestimmungen I: im Quecksilberdampf, II: im Schwefeldampf, III: bei 510°, indem er I = 350° und II = 440° setzt, während in Wirklichkeit Quecksilber bei 356·8° und Schwefel bei 444·5° siedet[1]), und während er das zur Messung der höheren Temperaturen benutzte Thermoelement mit den Werten: Quecksilberdampf = 358°, Schwefeldampf = 448° und Selendampf = 665° aicht. Diese Differenzen von 8° müssten bei den starken Änderungen, die das Gleichgewicht durch Temperaturverschiebung erleidet, schon erhebliche Unterschiede in den ξ-Werten bewirken und lassen die Übereinstimmung zwischen dieser Rechnung und dem Versuch merkwürdig erscheinen.

Immerhin könnte der so entstandene Fehler durch zufällige Versuchsungenauigkeiten kompensiert worden sein, und die Form der Kurve von Pélabon würde nun der meinigen gegenüber zwei grosse Vorzüge haben: erstens die interessante Beobachtung, dass die Dissociation des Selenwasserstoffs bei etwa 570° ein Minimum aufweist, welches sich durch den Versuch bestätigt findet[2]), und zweitens, dass man mit der von ihm benutzten Interpolationsformel, deren scheinbar nur rechnerische Konstanten eine thermochemische Bedeutung besitzen, im stande ist, den für Zimmertemperatur gültigen Wert der Wärmetönung der Selenwasserstoffbildung zu berechnen, welche dann thatsächlich mit dem kalorimetrisch gefundenen übereinstimmt.

Indes der erstere beruht auf einer zum mindesten optimistischen Deutung der Versuchsresultate, der letztere dagegen auf einer unzweifelhaft unrichtigen Rechnung, und ich möchte daher den von ihm in diesen beiden Richtungen gemachten Auslassungen noch mit einigen Worten entgegentreten.

---

[1]) Ramsay und Young, Referat diese Zeitschr. **11**, 221 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 674. 675 (1898).



Die Versuchsergebnisse, in denen Pélabon den Beweis für das Vorhandensein eines Dissociationsminimums bei etwa 570° sieht, sind die folgenden:

t	ξ
480°	0·3812
500	0·392
600	0·411
620	0·3985 bis 0·4108
660	0·385 bis 0·395
ca. 700	ca. 0·38.

Nun braucht, auch bei ihm, die Reaktion bei 500° nur noch eine Viertelstunde bis zum Gleichgewicht; auf 20° Temperaturerhöhung reduziert sich diese Zahl je auf $^1/_4$ [1]), also bis 520° auf 4 Minuten, bis 540° auf 1 Minute, bis 560° auf $^1/_4$ Minute. Um indes den kurzen Weg von ξ_{560^0} bis ξ_{540^0} zurückzulegen, wären nur noch Bruchteile der angegebenen Erhitzungsdauer erforderlich; das sind dann aber Zeiträume, die selbst bei der günstigsten Anordnung unbedingt zur Abkühlung der Versuchsobjekte erforderlich sind; eine noch so plötzliche Abkühlung ist daher über 540° nicht mehr im stande, den in der Wärme herrschenden Zustand zu fixieren, Röhren, die über 540° erhitzt worden sind, werden bei der angewandten Versuchsmethode immer nur das Gleichgewicht finden lassen, das bei 540° herrschte, niemals ein höheres.

Pélabon hat diese Verhältnisse ebenfalls eingehend erwogen und an der Hand besonderer Versuche und graphischer Darstellungen erörtert; er kommt natürlich zu demselben Resultat, nur will er dasselbe erst für ca. 700° gelten lassen. Ich glaube aber, man kann ihm darin nicht folgen, sobald man die mitgeteilten Zahlenwerte, welche die Reaktion gebraucht, mit denen, die zur Abkühlung erforderlich sind, vergleicht; kurz, es ist nach meiner Ansicht unmöglich, über ca. 500° mit der Methode der plötzlichen Abkühlung Gleichgewichtsbestimmungen am Selenwasserstoff vorzunehmen, und das von Pélabon aus seinen Versuchen gefolgerte Dissociationsminimum kann nicht als erwiesen betrachtet werden.

Trotzdem wäre allerdings die Existenz dieses Minimums natürlich denkbar und nur sein experimenteller Nachweis unsicher. Ganz unrichtig ist dagegen unter allen Umständen die Rechnung, mit welcher Pélabon aus seinen Bestimmungen zu derselben Wärmetönung gelangt, wie sie anderweit auf kalorimetrischem Wege ermittelt wurde.

---

[1]) Nach meinen Beobachtungen von 250 bis 500°; vergleicht man die seinigen bei 470° (50 Stunden) und bei 500° ($^1/_4$ Stunde), so kommt man zu noch unvergleichlich stärkeren Beschleunigungen.

Pélabon stellt seine Gleichgewichte über 320° mit gutem Anschluss an die Versuche[1]) durch eine Formel dar:

$$\ln \frac{p_1}{p_3} = \frac{m}{T} + n \ln T + p, \qquad (1)$$

wo p_1 den Partialdruck des Wasserstoffs, p_3 den des Selenwasserstoffs bedeutet, während m, p und n Konstanten sind.

Letztere ergeben die Wärmetönung der Reaktion nach:

$$-q = R.(m - nT), \qquad (2)$$

wenn $-q$ die bei der Bildung von einem g-Molekül Selenwasserstoff frei werdende Wärmemenge bedeutet.

Wir sind gewohnt[2]), mit der Formel von van't Hoff zu rechnen:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \qquad (3)$$

Um beide Rechnungsarten, die natürlich nur verschiedene Ausdrücke desselben Gesetzes sind, zu vergleichen, differenzieren wir Gleichung (1) nach T und erhalten:

$$\frac{d \ln p_1/p_3}{dT} = -\frac{m}{T^2} + \frac{n}{T}.$$

Setzen wir nun dahinein für $m - nT$ nach Gleichung (2) $-q/R$, so erhalten wir:

$$\frac{d \ln p_1/p_3}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \qquad (4)$$

Nun bezieht sich die Gleichung (3) auf die Bildungswärme des Selenwasserstoffs aus Wasserstoff und Selendampf, während Pélabon seine Ergebnisse mit denen vergleicht, welche Fabre für die Vereinigung von Wasserstoff mit glasigem Selen erhielt; die Differenz beider wäre die Sublimationswärme von einem Mol glasigem Selen, und diese ist gegeben durch:

$$s = RT^2 . \frac{d \ln p/T}{dT},$$

da im vorliegenden Falle die Sublimation nicht ins Vakuum hinein, sondern unter Verdrängung des vorhandenen Wasserstoffs, unter Arbeitsleistung stattfindet, wobei natürlich p den Druck des gesättigten Dampfes über festem, glasigem Selen darstellt.

Das wäre also, um auf die Bildungswärme für festes Selen zu gelangen, von Gleichung (3) zu subtrahieren; setzen wir dabei gleichzeitig für K seinen Wert ein:

$$K = \frac{C_{H_2} . C_{Se}}{C_{SeH_2}},$$

[1]) Vergl. indes die Bemerkung auf Seite 444.

[2]) Z. B. oben beim Jodwasserstoff: Diese Zeitschr. **29**, 297 (1899).

wo C die Konzentration der als Indices beigefügten Substanzen bedeutet, so erhalten wir:

$$q_{\text{fest}} = RT^2 . \left[\frac{d \ln C_{H_2}}{dT} - \frac{d \ln C_{SeH_2}}{dT} + \frac{d \ln C_{Se}}{dT} - \frac{d \ln p/T}{dT} \right], \quad (5)$$

während Pélabons Gleichung (4), in welcher wir die Partialdrucke p_1 und p_3, da es sich um annähernd ideale Gase handelt, durch die entsprechenden Konzentrationen ersetzen können. ergiebt:

$$q_{\text{fest}} = RT^2 . \left[\frac{d \ln C_{H_2}}{dT} - \frac{d \ln C_{SeH_2}}{dT} \right]. \quad (6)$$

Gleichung (5) ist ohne irgendwelche Voraussetzungen direkt aus van't Hoffs Gleichung (3) abgeleitet und ist daher richtig; soll es Gleichung (6) auch sein, so muss:

$$\frac{d \ln C_{Se}}{dT} - \frac{d \ln p/T}{dT} = 0$$

sein, oder integriert:

$$\ln C_{Se} = \ln p/T + \text{Konst.}; \quad C_{Se} = \frac{\text{Konst.}.p}{1 + \alpha t},$$

d. h. die Konzentration des gesättigten Selendampfes muss bei jeder Temperatur der Dampfspannung proportional sein, abgesehen von der durch das Gay-Lussacsche Gesetz ausgedrückten Wärmeausdehnung.

Diese Forderung scheint nun auf den ersten Blick selbstverständlich erfüllt. Allein es ist p der Druck über festem Selen, der bekanntlich nur beim Schmelzpunkt mit dem über der flüssigen Substanz, der bei den Versuchen in Betracht kommt, identisch ist. Soll daher Pélabons Rechnungsweise richtig sein, so muss q auf flüssiges Selen und Wasserstoffgas bezogen werden und müsste sich von Fabres für glasiges Selen gültigen Zahl um die Schmelzwärme von 79 g des letzteren unterscheiden[1]): wenn nun trotzdem die so von Pélabon berechnete Zahl mit der von Fabre[2]) für festes Selen gefundenen übereinstimmt, so muss man ihm allerdings beipflichten, wenn er diese Thatsache als

---

[1]) Bei dieser Rechnung bliebe vorausgesetzt, dass die Konzentration des gesättigten Selendampfes — von der Wärmeausdehnung abgesehen — dem Dampfdruck über der flüssigen Substanz proportional sei: das trifft natürlich nur zu, wenn die Molekülgrösse des Dampfes von der Temperatur unabhängig ist, was beim Selendampf (vergl. Deville und Troost, Compt. rend. **56**, 891) schwerlich anzunehmen ist. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes beeinflusst indes die Berechnung der Wärmetönung q in der gleichen Weise wie die der Sublimationswärme s und ist daher für die ganze Berechnung unschädlich.

[2]) Diese Zahl von Fabre ist übrigens äusserst unsicher: — 19000 bis — 31000 cal.: vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 134.

„bemerkenswert“ bezeichnet — aber für die Richtigkeit seiner Rechnung beweist sie nichts, ganz abgesehen davon, dass die „Lücke“ im Lehrgebäude der Thermodynamik, die Pélabon mit dieser Rechnung ausgefüllt zu haben glaubt[1]), längst von van't Hoff[2]) und anderen durch geeigneteres Material beseitigt worden ist. —

Ich bin nun leider nicht in der Lage, diesem negativen Ergebnis irgend ein positives gegenüberzustellen; aus der Verschiebung des Selenwasserstoffgleichgewichts mit der Temperatur kann man eben die Wärmetönung nur berechnen, wenn auch die Konzentrationen des gesättigten Selendampfes bekannt sind; und selbst wenn man diese Data besässe, so könnte man doch immer noch nicht sicher erwarten, dass man bei der grossen Extrapolation von [500°—250°] auf Zimmertemperatur, für diese zu demselben Ergebnis gelangt, wie die im vorliegenden Falle ganz ausserordentlich unsicheren kalorimetrischen Messungen. Haben doch auch die oben[3]) mitgeteilten Rechnungen an dem in jeder Hinsicht viel einfacheren Gleichgewicht des Jodwasserstoffs einen recht merklichen Unterschied zwischen den beiden q-Werten ergeben, so dass man auch hier schwerlich auf ein günstigeres Resultat hoffen darf.

Schluss.

Von den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung über die Selenwasserstoffbildung möchte ich hervorheben, dass ich auch unterhalb 320° beim Erhitzen von Wasserstoff und gesättigtem Selendampf, oder von fertigem Selenwasserstoff, zu ganz normalen „wahren“ Gleichgewichten gelangte, und dass deshalb die von Pélabon mitgeteilten „falschen Gleichgewichte“ nur als Folgen unzulänglicher Versuchszeiten anzusehen sind. Des weiteren gelang es, den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu verfolgen, dessen starke Beschleunigung durch katalytisch wirkende Selenflächen festzustellen und rechnerisch zu bestimmen, und schliesslich, abgesehen von den „falschen Gleichgewichten“, noch einige Unrichtigkeiten in den von Pélabon an seinem Versuchsmaterial angestellten Überlegungen nachzuweisen.

---

[1]) Diese Zeitschr. 26, 676 (1898). [2]) Études, Seite 139.
[3]) Diese Zeitschr. 29, 312 (1898).

Die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet[1].

Von

Curt Dittrich.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Inhalt: Einleitung. — Darstellung der Uranylsalze. — Leitfähigkeitsbestimmungen der Uranylsalze anorganischer und organischer Säuren. — Molekulargewichtsbestimmungen. — Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations UO_2. — Beweis, dass Uranylsalze mit Natriumsalzen teilweise komplexe Salze bilden: a. Leitfähigkeitsbestimmungen und Gefrierpunktserniedrigungen an Gemischen. 1. Uranylacetat, -oxalat und -tartrat mit den entsprechenden Natriumsalzen. 2. Gefrierpunktsbestimmungen dieser Gemische. 3. Uranylnitrat mit verschiedenen Natriumsalzen. 4. Gefrierpunktsbestimmungen. 5. Uranylsalze in variierter Konzentration mit entsprechenden Natriumsalzen konstanter Konzentration. b. Qualitative Überführungsversuche. c. Löslichkeitsbestimmungen, Verdünnungswärmen, spezifische Wärmen der Lösungen einiger Uranylsalze und einiger Uranylnatriumsalze. d. Wärmetönungen bei Bildung von komplexen Uranylsalzen. — Schlussfolgerungen.

Einleitung.

Die auf den folgenden Seiten angeführten Messungen betreffen die Salze des Uranyls, einer Sauerstoffverbindung des Urans, desjenigen Elementes, an das sich wegen seiner einzigen Stellung in der Elementenreihe mit dem höchsten Atomgewichte manche interessante Frage knüpft. Aber auch auf physikalisch-chemischem Gebiete ist das Uran dadurch ausgezeichnet, dass sein Kation nicht das Metall allein, sondern, wie schon Hittorf[2]) in seiner klassischen Arbeit: „Über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse“, gezeigt hat, eine Sauerstoffverbindung desselben ist. Es war deshalb von Interesse, die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus zu betrachten.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Ostwald, unternahm ich es, die Uranylsalze in Bezug auf ihre Leitfähigkeiten und ihre Komplexitätsverhältnisse zu untersuchen.

Auf dem physikalisch-chemischen Gebiete ist im Verhältnis zu anderen Salzen sehr wenig über die Uranylsalze bekannt. Ich möchte deshalb die vorhandenen Arbeiten kurz erwähnen.

---

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers. Leipzig 1899.

[2]) Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 23, Seite 52.



So hat W. Hittorf in seiner oben zitierten Arbeit das Uranylchlorid, UO_2Cl_2, der Elektrolyse unterworfen und dabei das erste Kation gefunden, welches nicht von einem Metalle, sondern von einem Oxyde gebildet wird. Die Spaltung findet bekanntlich in $UO_2^{\cdot\cdot}$- und Cl'-Ionen statt.

Später haben sich fast gleichzeitig C. Luckow[1]), L. Schucht[2]), L. Schicht[3]) und E. F. Smith[4]) und einige Jahre später A. Classen[5]) und V. Fischel[6]) bemüht, das Uran elektrolytisch teils von anderen Metallen zu trennen, teils in reinem metallischen Zustande zu gewinnen. Alle Autoren kommen darin überein, dass sich dasselbe dabei als Uranoxyduloxydhydrat abscheidet und nicht als metallisches Uran auf diese Weise zu erhalten ist.

Erst von H. Moissan[7]) liegen einige Abhandlungen vor, in welchen er die Darstellung von reinem Uranmetalle bespricht. Am bequemsten erscheint die Gewinnung durch Glühen des Oxydes mit Kohle im elektrischen Ofen zu sein. Die Zerlegung des Urantetrachloridchlornatriums, $UCl_4 . 2NaCl$, mit metallischem Natrium, sowie die Elektrolyse des genannten Salzes liefern jedoch auch gute Resultate.

H. Fay[8]) beschreibt die Wirkung des Lichtes auf einige organische Säuren bei Gegenwart von Uransalzen, und zwar erstrecken sich die Versuche auf Oxal-, Malon-, Bernstein-, Isobutter-, Wein-, Propion- und Essigsäure. Im Jahrbuch der Chemie[9]) werden diese Vorgänge nicht als Oxydationswirkungen, sondern als katalytische Spaltungen der betreffenden Säuren aufgefasst.

Von O. Knoblauch[10]) erschien im Jahre 1891 eine spektralanalytische Untersuchung, die zum Teil auch Uransalze betraf. Die Versuche schienen damals im Gegensatze zur Dissociationstheorie zu stehen, doch war ein endgültiges Urteil darüber nicht möglich, weil weder über die Dissociation, noch über Komplexitätsverhältnisse der Uransalze etwas bekannt war.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880, 1.
[2]) Chem. Centralblatt 1880, 374.
[3]) Chemical News **41**, 280.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 751.
[5]) Fittica Jahresbericht 1884, II, 1541.
[6]) Uransäure und deren Salze. Dissert. Bern 1889.
[7]) Compt. rend. **116**, 347; **122**, 1088.
[8]) Americ. Chem. Journ. **18**, 269—289.
[9]) Jahrbuch der Chemie **6**, 505 (1896).
[10]) Absorptions-Spektralanalyse sehr verdünnter Lösungen: Wied. Ann. **43**, 738. Referat von Ostwald, Diese Zeitschr. **9**, 228.

Nicht unerwähnt möchte ich ferner die eingehenden Untersuchungen von H. Becquerel[1]) über die vom metallischen Uran und den Uransalzen ausgehenden Strahlen lassen, sowie die von Berthelot[2]) und von J. Aloy[3]) bestimmten Wärmetönungen einiger Uransalze und ferner die Arbeit von P. Walden[4]) über den Einfluss alkalischer Uranlösung auf optisch aktive Stoffe.

Darstellung der Uranylsalze.

Aus verschiedenen Gründen[5]) sah ich mich veranlasst, die sämtlichen neutralen Uranylsalze einfach durch Auflösen des als Base fungierenden Uranylhydroxydes in einer titrierten Menge Säure darzustellen. Allerdings gebrauchte die völlig klare Auflösung bei manchen Säuren, meistens den schwachen, zwei bis drei volle Tage Zeit. Auf die reine Darstellung des Uranylhydroxydes legte ich deshalb grossen Wert. Dieselbe ist in meiner oben zitierten Dissertation angegeben.

Zur Herstellung der äquivalenten Uranylsalzlösungen wog ich das Hydroxyd direkt in einen graduierten Kolben, gab die zur Bildung des Salzes erforderliche Quantität Säure von bekanntem Gehalte hinzu und füllte dieses Gemisch nach der Lösung mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf. Direkt eingewogen musste das Hydroxyd werden, da es die Eigenschaft hat, ähnlich z. B. dem Baryumsulfat, beim Benetzen an den Wänden in die Höhe zu kriechen.

Manche Salze hatten tagelanges Schütteln nötig, um sich völlig klar aufzulösen, so z. B. $^1/_4$-äquivalentes Uranylacetat drei Tage und Nächte. Hierbei leistete mir ein kleiner Elektromotor gute Dienste.

Die graduierten Kolben waren äusserlich mit einer gelben Lösung von Aurantia in Kollodium überzogen, um die Salze vor den Lichtstrahlen zu schützen, durch die sie oft sehr schnell zersetzt werden.

Die so dargestellten Salze wurden nun nach zweierlei Methoden der Analyse unterworfen, und zwar entweder auf gewichts- oder auf massanalytischem Wege.

Die bei meinen späteren Versuchen benutzten Natriumsalze wurden sämtlich in der Weise hergestellt, dass eine titrierte, berechnete Menge oder eine abgewogene Menge der reinen Säure mit kohlensäurefreier Natronlösung mittels einer Spur Phenolphtaleïn genau neutralisiert wurde.

---

[1]) Compt. rend. **122**, 501. 559. 689. 762. 1086; **123**, 855; **124**, 438.

[2]) Thermochemie II. Band, 333.

[3]) Compt. rend. **122**, 1541. [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2883.

[5]) Siehe meine Dissertation.

Leitfähigkeitsbestimmungen der Uranylsalze anorganischer und organischer Säuren.

Ich richtete nun zuerst mein Augenmerk auf die elektrischen Leitfähigkeiten der Uranylsalze selbst. Bezüglich der Ausführung dieser Messungen kann ich auf früher erschienene Abhandlungen über den Gegenstand hinweisen und teile nur kurz mit, dass die Messungen nach der Methode von Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon in der von Ostwald[1]) beschriebenen Form ausgeführt wurden.

Die Temperatur während der Messungen betrug 25°. Die spezifische Leitfähigkeit des angewandten Wassers schwankte zwischen 2 bis $3{\cdot}2 \times 10^{-6}$. Sie wurde in der bekannten Weise, da es sich um Salze handelte, vollständig in Abzug gebracht.

Von jedem Salze wurden zwei unabhängig voneinander hergestellte Lösungen gemessen. Infolge der zum Teil sehr grossen Lichtempfindlichkeit der Uranylsalze sah ich mich veranlasst, die Messungen in dunklen Widerstandsgefässen vorzunehmen, die von gelbem Glase[2]) angefertigt waren.

In den folgenden Tabellen bezeichnen: v die Verdünnung in Litern, bezogen auf ein Grammäquivalent des Salzes, μ_1 und μ_2 zwei unabhängig voneinander beobachtete Werte der äquivalenten Leitfähigkeit in Quecksilbereinheiten und μ deren Mittelwert; Δ giebt die Differenz zwischen μ bei der Verdünnung von 32 Litern und 1024 Litern an.

Tabelle 1.

Uranylnitrat, $^1/_2(UO_2(NO_3)_2)$.

v	μ_1	μ_2	μ
4	74·10	74·08	74·09
8	81·32	81·60	81·42
16	88·32	88·42	88·23
32	94·47	94·24	94·34
64	100·7	100·8	100·8
128	107·6	107·5	107·6
256	114·9	115·0	115·0
512	122·6	122·7	122·7
1024	130·8	132·3	131·5
2048	140·4	141·1	140·7
4096	151·6	151·9	151·8

$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 37{\cdot}16.$

[1]) Hand- und Hilfsbuch, Seite 273ff.

[2]) Durch einige Versuche mittels Uranyloxalat (einem der lichtempfindlichsten Uranylsalze) überzeugte ich mich, dass das gelbe Glas die Uranylsalze wirklich vor den zersetzenden Lichtstrahlen schützt.

Lösung hellgelb gefärbt.

Nach 5 Minuten ergab μ_{1024} statt 130·8 den Wert 131·3
„ 10 „ „ „ „ „ „ „ 131·8.

Bei einer $^1/_{4096}$-Lösung stieg der Wert μ_{4096} nach 3 Stunden von 151·6 auf 162·0.

Tabelle 2.

Uranylchlorid, $^1/_2\,UO_2Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
4	74·93	74·95	74·94
8	83·68	83·85	83·76
16	90·82	90·42	90·62
32	98·03	97·65	97·85
64	104·2	104·6	104·4
128	111·3	111·0	111·2
256	120·0	119·2	119·6
512	128·0	128·0	128·0
1024	138·3	137·6	137·9
2048	149·2	149·7	149·5
4096	163·7	164·9	164·3

$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 39{\cdot}05.$

Lösung hellgelb gefärbt wie das Nitrat. $^1/_{1024}$-Lösung zeigt nach 5 Minuten eine Zunahme von 0·7 Einheiten, also von $\mu_{1024} = 138{\cdot}3$ auf 139·0. Nach 3 Stunden ergab sich für μ bei $^1/_{4096}$ von 163·7 der Wert 178·6.

Tabelle 3.

Uranylsulfat, $^1/_2\,UO_2SO_4$.

1	10·68	10·69	10·69
2	13·23	13·21	13·22
4	16·01	16·03	16·02
8	19·21	19·25	19·23
16	23·86	23·91	23·89
32	30·02	30·04	30·01
64	38·88	38·93	38·91
128	50·03	49·82	49·92
256	63·63	63·48	63·55
512	80·02	79·77	79·89
1024	97·10	96·86	96·98
2048	122·9	122·6	122·8
4096	142·2	141·8	142·0

$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 66{\cdot}97.$

Lösung ist dunkelgelb gefärbt.

μ_{1024} steigt nach 5 Minuten von 97·10 auf 97·80
„ „ „ 30 „ „ „ „ 100·40.

Das Uranylnitrat, sowie das Uranylchlorid zeigen ziemlich dieselben Leitfähigkeiten. Letzteres leitet ein wenig besser; es ist stärker dissociiert als das Nitrat. Die Zunahme von μ_{32} bis μ_{1024} ist eine anormal hohe und beträgt beim Uranylnitrat: $\Delta = 37{\cdot}16$, und beim Uranylchlorid: $\Delta = 39{\cdot}05$. Es kann dies von einer zweistufigen Ionisierung herrühren, ähnlich der der Magnesiumsalze und des Kupfersulfates, welche auch vom Verdünnungsgesetz abweichen. Nehmen wir z. B. Uranylnitrat, so sind bei der ersten Stufe der Ionisierung die Ionen $UO_2NO_3^{\cdot}$ und NO_3' vorhanden, die dann in der zweiten Stufe der Ionisierung die drei Ionen $UO_2^{\cdot\cdot}$ und $2NO_3'$ geben. Das Verhältnis zwischen einstufiger und zweistufiger Dissociation ändert sich bei diesen Salzen mit der Verdünnung anscheinend anders, als bei den normalen, mehrwertigen Salzen, z. B. dem Natriumoxalat und den von E. Franke[1]) untersuchten Kobalt- und Nickelsalzen.

Noch abweichender von der Ostwald-Waldenschen Valenzregel erweist sich das Uranylsulfat. Schon die intensiv dunkelgelbe Farbe der konzentrierteren Lösungen giebt einen Unterschied kund. Dasselbe ist anfangs ganz schwach dissociiert, indem es bei einer Verdünnung von 1 Liter pro 1 Äquivalent die Leitfähigkeit $\mu = 10{\cdot}69$ besitzt, und es leitet z. B. bei einer Verdünnung von 32 Litern immer noch über dreimal schlechter, als die beiden oben erwähnten Salze. Δ ist ausserordentlich gross; es beträgt 66·97. Nimmt man auch hier eine stufenweise Ionisierung an, so kann man sich den Vorgang nach Bredig[2]) so denken, dass auf der ersten Stufe der Ionisierung folgende vier zum Teil komplexe Ionenarten nebeneinander bestehen:

$$UO_2^{\cdot\cdot},\quad \begin{matrix} SO_4' \\ SO_4' \end{matrix}\!\!>\!UO_2 \;\text{ und }\; SO_4\!<\!\!\begin{matrix} UO_2^{\cdot} \\ UO_2^{\cdot} \end{matrix},\quad SO_4'';$$

es findet also eine Art Association statt, während bei der vollständigen Dissociation, also auch der zweiten Stufe, nur die Ionen $UO_2^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' vorhanden sind.

Nun ist aber ein anderer Umstand vorhanden, der ebenfalls eine Deutung der anormalen Verhältnisse zulässt. Schon Knoblauch[3]) teilt in seiner oben zitierten Arbeit mit, dass er eine chemische Einwirkung des Lösungswassers auf seine Uranylsalze bemerkte, indem sich bei längerem Stehen ein Niederschlag absetzte. Dies ist als ein Zeichen

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 472.
[2]) Diese Zeitschr. **13**, 191.
[3]) Loc. cit.

dafür anzusehen, dass in den Lösungen Hydrolyse auftritt. Während meiner Versuche traf ich bei allen untersuchten Uranylsalzen diese fragliche Erscheinung mehr oder weniger an; zum Teil wies ich die Entstehung und Vermehrung von *H*-Ionen direkt durch Zuckerinversion nach (siehe weiter unten); zum Teil rechtfertigte ein merkliches Zunehmen der Leitfähigkeiten während der einzelnen Messungen für grössere Verdünnung die obige Annahme. Ich habe bei einigen Verdünnungen einige Messungen derselben Lösungen in verschiedenen Zeiträumen ausgeführt, indem ich die Lösungen im gut verschlossenen Widerstandsgefäss direkt im Thermostat stehen liess und nach bestimmter Zeit beobachtete.

So erhöhte sich z. B. beim Uranylnitrat nach 5 Minuten der Wert μ_{1024} von 130·8 auf 131·3, also um 0·5 Einheiten oder um 0·4 %, und nach 10 Minuten auf 131·8. Bei $^1/_{4096}$-Lösung stieg der Wert von μ_{4096} nach 3 Stunden von 151·6 auf 162·0.

Ein etwas schnellerer Zuwachs erfolgte beim Uranylchlorid und Uranylsulfat, indem bei beiden Salzen der Wert von μ_{1024} innerhalb 5 Minuten um 0·7 Einheiten zunahm oder um 0·7 %, also z. B. von Uranylsulfat von $\mu_{1024} = 97{\cdot}10$ auf 97·80 (siehe Tabellen).

Infolge der mit steigender Verdünnung immer grösser werdenden Hydrolyse erfolgt neben Abscheidung eines basischen Salzes eine zunehmende Abspaltung freier Säure, deren *H*-Ionen die Leitfähigkeit bedeutend erhöhen können. Auch dadurch könnten die zu grossen Werte von Δ wenigstens zum Teil erklärt werden.

Im allgemeinen werden wir hier ein Zusammenwirken dieser Hydrolyse und der stufenweisen Ionisierung annehmen können.

Zum Beweise dafür, dass thatsächlich Hydrolyse stattfindet, habe ich einige Versuche mit Hilfe der Zuckerinversion ausgeführt. Ich mischte $^1/_{10}$-molekulare Lösung von Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$, mit einem gleichen Volum 20 %iger Rohrzuckerlösung. Die Untersuchungen wurden mit einem Laurentschen Halbschattenapparat ausgeführt. Das Beobachtungsrohr fasste ca. 15 ccm.

Bei 25° verlief die Reaktion äusserst langsam, und zwar betrug der Unterschied des Drehungswinkels bei einer $^1/_{10}$-äquivalenten Uranylnitratlösung gegen den Anfangswinkel $a_0 = 15{\cdot}50^\circ$ nach 18 Stunden 0·30° und nach 66 Stunden 0·92°.

Nach einigem Durchprobieren fand ich, dass die Temperatur von 65° ziemlich geeignet erschien.

Folgende Tabelle enthält die Resultate einer Beobachtungsreihe; hierbei bedeutet a_0 die erste Ablesung, von welcher ab die Zeit ge-

rechnet wird, und A die letzte Ablesung. Die Zeit t wird in Minuten ausgedrückt.

Zur Berechnung des Betrages der Hydrolyse von Uranylnitrat habe ich die Inversionskonstante von $^1/_{400}$[1]) Salpetersäure bei 65° bestimmt, und zwar ist $K = 0{\cdot}001224$. Bei der Konzentration von $^1/_{400}$ Salpetersäure verläuft die Reaktion in ähnlichem Masse, wie bei $^1/_{10}$-äquivalentem Uranylnitrat.

Tabelle 4.

$^1/_{10}$-äquiv. $UO_2(NO_3)_2$ bei 65°.

t	Abgelenkter Winkel	$^1/t \log \frac{a_0 - A}{a_n - A}$
$t_0 = 0$	$a_0 = 20{\cdot}96°$	
$t_1 = 30$	$a_1 = 18{\cdot}13$	0·001610[2])
$t_2 = 60$	$a_2 = 15{\cdot}33$	0·001696
$t_3 = 90$	$a_3 = 12{\cdot}80$	0·001740
$t_4 = 120$	$a_4 = 10{\cdot}75$	0·001723
$t_5 = 235$	$a_5 = 3{\cdot}96$	0·001840
$t_6 = 265$	$a_6 = 2{\cdot}75$	0·001844
$t_7 = 295$	$a_7 = 1{\cdot}50$	0·001884
$t_8 = 325$	$a_8 = 0{\cdot}83$	0·001835
$t_n = 1235$	$A = -6{\cdot}0$	
	Mittelwert: 0·001772.	

$^1/_{400}$ HNO_3 bei 65°.

t	Abgelenkter Winkel	$^1/t \log \frac{a_0 - A}{a_n - A}$
$t_0 = 0$	$a_0 = 15{\cdot}75°$	
$t_1 = 30$	$a_1 = 14{\cdot}17$	0·001220
$t_2 = 60$	$a_2 = 12{\cdot}70$	0·001231
$t_3 = 90$	$a_3 = 11{\cdot}40$	0·001217
$t_4 = 121$	$a_4 = 10{\cdot}15$	0·001216
$t_5 = 236$	$a_5 = 6{\cdot}33$	0·001210
$t_6 = 294$	$a_6 = 4{\cdot}78$	0·001221
$t_7 = 333$	$a_7 = 3{\cdot}70$	0·001254
$t_n = 1208$	$A = -3{\cdot}75$	
	Mittelwert: 0·001224.	

Die Berechnung des hydrolytischen Dissociationsgrades geschieht nun unter der Voraussetzung, dass kein Einfluss des Neutralsalzes stattfindet, und dass die Hydrolyse keine Funktion der Zeit ist.

Es verhält sich dann die Konzentration der H-Ionen von $^1/_{10}$-äqui-

[1]) Es wurde $^1/_{200}$ Salpetersäure mit gleicher Menge Zuckerlösung gemischt; folglich enthält das Gemisch $^1/_{400}$ Salpetersäure; desgleichen mischte ich $^1/_5$ äquiv. Uranylnitrat mit gleicher Menge Zuckerlösung und erhielt $^1/_{10}$ äquiv. Uranylnitrat im Gemisch mit Zuckerlösung.

[2]) Die Konstanten sind mit Briggschen Logarithmen berechnet.

valentem Uranylnitrat zur Konzentration der H-Ionen von $^1/_{400}$ Salpetersäure wie die Inversionskonstante K_U des Uranylnitrates zur Inversionskonstante K_N der Salpetersäure, also:

$$\frac{\text{Konzentr. d. } H\text{-Ionen von } ^1/_{10}\text{-äquiv. } UO_2(NO_3)_2}{\text{Konzentration der } H\text{-Ionen von } ^1/_{400}\, HNO_3} = \frac{K_U}{K_N} = \frac{0.001772}{0.001224},$$

oder der Bruchteil der H-Ionen in $^1/_{10}$-äquivalentem

$$UO_2(NO_3)_2 = 10 \cdot \frac{1}{400} \cdot \frac{0.001772}{0.001224} = 0.0361,$$

d. i. also der hydrolytische Dissociationsgrad von Uranylnitrat, oder mit anderen Worten: Von einem Äquivalente Uranylnitrat sind 0·036 Äquiv. bei 65° hydrolytisch gespalten. Bei 25° wird natürlich der hydrolytische Dissociationsgrad ein geringerer sein.

Man könnte die Konstanten des Uranylnitrates für genügend übereinstimmend halten, nur ist der eine Umstand bemerkenswert, dass sie vom Beginn der Reaktion nach dem Ende hin zunehmen. Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Lösung bei den letzten Messungen trüb wurde, und dass vor dem Ablesen filtriert werden musste. Die Lösung erschien aber auch nach dem Filtrieren bedeutend dunkler gelb, als sie zu Anfang der Reaktion war.

Schon Th. Graham[1]) teilt hierüber folgendes mit: „Eine mit Zucker versetzte kalte Lösung von salpetersaurem oder salzsaurem Uranyloxyd wird bei Zusatz von Kali tief orangegelb ohne Fällung und verliert auf dem Dialysator alle Säure und alles Alkali, wobei eine Lösung von Uranoxyd in Zucker zurückbleibt, den löslichen Modifikationen des Eisenoxydes oder der Thonerde vergleichbar."

Dies rührt nun vielleicht daher, dass sich bei höherer Temperatur genügende, wenn auch sehr geringe Mengen Alkali vom Glase oder auch von möglichen Mineralbestandteilen (Aschengehalt) des benutzten Zuckers auflösen und mit Uranylnitrat nicht nur eine tieforangegelbe Farbe geben, sondern auch, wie P. Walden[2]) neuerdings bei der Fortsetzung seiner Studien über optisch aktive Substanzen gefunden hat, dass das Uranylnitrat bei Gegenwart von Kalihydrat ein die Drehungsgrösse erheblich steigerndes Agens ist.

Ein weiterer Versuch, die Hydrolyse mit Hilfe der Katalyse des Methylacetates nachzuweisen, scheiterte, da die Uranylsalze mit den Basen, in diesem Falle mit Barytwasser, keinen scharfen Umschlag beim Titrieren geben, sondern als Uranate (BaU_2O_7) gefällt werden.

---

[1]) Jahresbericht 1867. Seite 77.

[2]) Loc. cit.

Es folgen nun meine Beobachtungen über Salze der Säuren aus der Fettsäurereihe.

Tabelle 5.

Ameisensaures Uranyl, $^1/_2 \, \genfrac{}{}{0pt}{}{HCOO}{HCOO}\!\!>\!UO_2$.

v	μ_1	μ_2
64	32·45	32·57
128	36·88	37·42
256	40·86	41·64
512	42·85	44·00
1024	48·05	49·99
2048	55·90	59·70

Das ameisensaure Uranyl ist ziemlich schwer löslich in Wasser. Es gelang mir deshalb nur $^1/_{64}$-äquivalente Lösung herzustellen. Dieselbe ist ganz schwach gelb gefärbt.

Es erfolgt beim längeren Verbleib im Widerstandsgefäss und beim Durchgang des Stromes durch die Untersuchungsflüssigkeit eine starke Abnahme des μ, wahrscheinlich infolge stattfindender Verbrennung der Ameisensäure. Obgleich die zwei Verdünnungsreihen in denselben Zeiträumen geschahen, gelang es mir doch nicht, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Einen Beweis, wie rasch die Zersetzung ging, giebt μ_{1024} von der ersten Verdünnungsreihe an, welcher Wert 48·05 beträgt und nach 5 Minuten 52·68.

Diese Zersetzung des ameisensauren Uranyls muss jedoch lediglich durch Einwirkung der Platinelektroden geschehen; denn zu Anfang der Verdünnungsreihe, also bei der ersten Messung, stimmen die zwei Werte μ von $^1/_{64}$ Lösung ziemlich gut überein.

Diese Zersetzungswirkung der Elektroden habe ich bei keinem der übrigen gemessenen Uranylsalze in störendem Masse wieder gefunden.

Tabelle 6.

Essigsaures Uranyl, $^1/_2 \, \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_3O_2}{C_2H_3O_2}\!\!>\!UO_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
4	6·43	6·41	6·42
8	8·02	7·99	8·00
16	10·23	10·28	10·25
32	13·30	13·34	13·32
64	17·31	17·33	17·32
128	21·84	21·99	21·91
256	26·69	26·52	26·60
512	32·44	32·63	32·53
1024	38·76	38·68	38·72
2048	46·46	46·60	46·53
4096	57·94	58·09	58·01

$\Delta = 25·40$.

Dasselbe ist dunkelgelb gefärbt wie das Uranylsulfat. Beim Erhitzen wird es immer dunkler und dunkler und scheidet schliesslich, während die Lösung sich stark trübt, ein dunkelgelbes, basisches Salz aus. Es dürfte dies auf eintretende Hydrolyse zurückzuführen sein. Doch zeigt sich hier, wie auch später, ein nicht allzugrosses Δ, weil die abgespaltene freie Säure sehr wenig dissociiert ist.

Tabelle 7.

Propionsaures Uranyl, $^1/_2 \begin{matrix} C_2H_5COO \\ C_2H_5COO \end{matrix} > UO_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
64	15·42	15·33	15·38
128	19·39	19·45	19·42
256	23·60	23·74	23·67
512	28·55	28·57	28·56
1024	34·37	34·41	34·39
2048	41·05	41·10	41·07

Tabelle 8.

Glykolsaures Uranyl, $^1/_2 \begin{matrix} CH_2(OH)COO \\ CH_2(OH)COO \end{matrix} > UO_2$.

8	8·88	8·90	8·89
16	11·67	11·71	11·69
32	15·46	15·47	15·47
64	20·61	20·60	20·60
128	26·52	26·55	26·53
256	34·35	34·30	34·33
512	43·60	43·49	43·55
1024	51·61	51·72	51·67

$\Delta = 36·20$.

Tabelle 9.

Milchsaures Uranyl, $^1/_2 \begin{matrix} CH_3CH(OH)COO \\ CH_3CH(OH)COO \end{matrix} > UO_2$.

8	9·08	8·95	9·01
16	12·01	12·38	12·19
32	15·79	16·00	15·90
64	20·59	20·70	20·65
128	27·00	27·22	27·11
256	36·28	36·53	36·40
512	49·42	49·48	49·45
1024	66·52	66·81	66·66
2048	84·82	85·00	84·91

$\Delta = 50·76$.

Das essigsaure und propionsaure Uranyl weisen, abgesehen von einigen Einheiten, ähnliche Leitfähigkeiten auf; allerdings ist das Acetat

etwas stärker dissociiert oder erfährt grössere Hydrolyse als das Propionat.

Ganz ähnlich ist es bei dem glykolsauren und milchsauren Uranyl der Fall. Beide Lösungen halten bis zur Verdünnung von 128 Litern gleichen Schritt, von da an gehen die Werte des milchsauren Salzes weiter auseinander.

Bei den drei gechlorten Essigsäuren habe ich folgende Werte gefunden:

Tabelle 10.

	Monochloressigsaures Uranyl $^1/_2[UO_2(CH_2ClCOO)_2]$	Dichloressigsaures Uranyl $^1/_2[UO_2(CHCl_2COO)_2]$	Trichloressigsaures Uranyl $^1/_2[UO_2(CCl_3COO)_2]$
v	μ	μ	μ
8	23·51	30·10	46·04
16	31·43	37·81	53·60
32	39·42	45·42	60·61
64	48·38	53·51	67·40
128	58·46	62·97	74·66
256	67·13	71·95	79·91
512	76·54	81·66	87·15
1024	87·57	90·89	95·08
	Δ = 48·15	Δ = 45·47	Δ = 34·47

Es ist hieraus zu ersehen, dass die Leitfähigkeitswerte, die zu Anfang ziemlich weit voneinander entfernt sind, sich bei grösseren Verdünnungen mehr und mehr zu nähern scheinen; deutlich ist auch ein Zusammenhang mit der Stärke der Säuren zu beobachten.

Hieran schliessen sich einige Uranylsalze mit zweibasischen Säuren.

Von grossem Interesse sind die äquivalenten Leitfähigkeitswerte des oxalsauren Uranyls.

Tabelle 11.

Oxalsaures Uranyl, $^1/_2 \frac{COO}{COO}\!\!>\!UO_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
64	7·52	7·48	7·50
128	8·34	8·41	8·38
256	9·44	9·50	9·47
512	10·77	10·89	10·83
1024	12·81	13·00	12·90
2048	15·29	15·51	15·40

Das Oxalat ist ziemlich schwer löslich in Wasser; ich konnte deshalb erst mit $^1/_{64}$ Lösung die Messungen beginnen.

Wie sich aus letzteren ergiebt, ist die Zunahme der Leitfähigkeitswerte für die Verdünnungen μ_{32} bis μ_{1024} auf rund sechs Einheiten zu

schätzen, in Wirklichkeit müsste sie aber in Annäherung rund 40 Einheiten ergeben.

Wie ich schon vorhin erwähnt habe, sind die Uranylsalze lichtempfindlich, und zwar sind es diejenigen in höherem Masse, die sich aus organischen Säuren, als die, welche sich aus anorganischen Säuren zusammensetzen. Bei ersteren kann man nun wieder grössere und geringere Lichtempfindlichkeit unterscheiden. Das Oxalat und Tartrat gehört den lichtempfindlichsten an. Beim Stehen am Licht trübt sich die Flüssigkeit in nicht allzulanger Zeit. Man kann infolgedessen die Zersetzung des Oxalates durch Licht auf der Brücke verfolgen. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt immer mehr ab, indem sich immer weniger und weniger Ionen in der Lösung befinden.

So ging der Wert von $^1/_{64}$-äquivalenter Lösung nach vierstundenlanger Belichtung von $\mu = 7{\cdot}48$ auf 6·35 und nach einem Tage auf 3·36 zurück.

Ebelmen[1]) teilt über die Lichtempfindlichkeit des oxalsauren Uranyls zuerst mit, dass sich bei der Belichtung desselben von Anfang bis zu Ende des Versuches ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas in wechselnden Verhältnissen neben einer braun-violetten Masse von Uranoxyduloxydhydrat abscheidet.

Seekamp[2]) und später Fay[3]) haben nun hierüber eingehendere Messungen ausgeführt und dabei beobachtet, dass das Uran eine katalytische Wirkung auszuüben scheint. Leider konnte ich aus Zeitmangel dieses interessante Gebiet nicht weiter verfolgen.

Völlig anders als das oxalsaure verhält sich das weinsaure Uranyl.

Tabelle 12.

Weinsaures Uranyl, $^1/_2 C_2H_2(OH)_2 {COO \atop COO} > UO_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
8	22·64	22·62	22·63
16	29·99	30·21	30·10
32	38·65	38·67	38·66
64	48·66	48·62	48·64
128	60·55	60·58	60·57
256	74·04	74·11	74·08
512	87·63	87·75	87·69
1024	101·00	101·4	101·2

$\Delta = 62{\cdot}54.$

Nach 5 Min. nahm die Leitfähigkeit von $\mu_{1024} = 101{\cdot}4$ auf 100·5 ab,
„ 10 „ „ „ „ „ $\mu_{1024} = 101{\cdot}4$ „ 99·2 ab.

[1]) Lieb. Ann. **43**, 294. [2]) Lieb. Ann. **122**, 113. [3]) Loc. cit.

Die Leitfähigkeit des weinsauren Uranyls nimmt also allmählich ab im Widerstandsgefäss. Das Salz ist ähnlich dissociiert wie das Uranylsulfat. Bei letzterem beträgt $\Delta = 66{\cdot}97$, während hier Δ den Wert 62·54 besitzt. Es hat ebenfalls eine dunkelgelbe Farbe wie das Sulfat.

Bernsteinsaures Uranyl konnte ich nicht darstellen, da dasselbe fast unlöslich im Wasser ist. Schon Fay weist in seiner zitierten Abhandlung darauf hin.

Hieran schliesst sich das Salz einer dreibasischen Säure, der Citronensäure.

Tabelle 13.

Citronensaures Uranyl, $^1/_6[(C_3H_4(OH)(COO)_3)_2.3\,UO_2]$.

v	μ_1	μ_2	μ
8	16·85	16·90	16·88
16	21·10	21·18	21·14
32	25·41	25·47	25·44
64	29·90	29·99	29·95
128	34·17	34·13	34·15
256	37·95	37·91	37·93
512	41·31	41·32	41·32
1024	44·87	44·82	44·85
2048	46·62	46·38	46·50
4096	50·40	50·21	50·30

$\Delta = 19{\cdot}41$.

Wie aus diesen Werten zu ersehen ist, weichen dieselben ebenfalls von der Regel ab, und zwar hier im umgekehrten Sinne, indem $\Delta = 19{\cdot}41$ viel kleiner ist, als man hätte erwarten können. Es lässt sich analog wie beim oxalsauren Uranyl auch hier vermuten, dass sich komplexe Salze nachweisen lassen können.

Es folgen jetzt meine Beobachtungen über Salze der aromatischen Säuren.

Tabelle 14.

Benzoësaures Uranyl, $^1/_2 \begin{matrix} C_6H_5COO \\ C_6H_5COO \end{matrix} > UO_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
64	19·44	19·46	19·45
128	25·84	25·83	25·83
256	33·09	33·15	33·12
512	41·19	41·20	41·20
1024	50·27	50·29	50·28
2048	61·31	61·52	61·42

Dasselbe weist ähnliche Leitfähigkeitswerte auf wie das glykolsaure Uranyl.

Tabelle 15.

Salicylsaures Uranyl, $^1/_2 \frac{C_6H_4(OH)COO}{C_6H_4(OH)COO}>UO_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
64	36·23	36·01	36·12
128	47·08	46·99	47·53
256	59·10	58·97	59·03
512	72·36	72·18	72·27
1024	85·15	85·16	85·16
2048	98·10	98·02	98·06
4096	111·4	111·3	111·4

$^1/_{4096}$ Lösung ergab nach 5 Minuten im Widerstandsgefäss statt 111·4 den Wert 112·3.

Tabelle 16.

Pikrinsaures Uranyl, $^1/_2[C_6H_2(NO_2)_3O]_2UO_2$.

64	62·67	62·65	62·66
128	67·26	67·23	67·25
256	72·93	72·94	72·94
512	79·00	79·05	79·02
1024	85·22	85·20	85·21
2048	91·60	91·54	91·57

Alle drei Salze konnten erst wegen ihrer Schwerlöslichkeit bei $^1/_{64}$-äquivalent gemessen werden. Während das benzoësaure Uranyl eine schwach gelbe Farbe besitzt, zeigt das salicylsaure Uranyl eine prächtig rubinrote Farbe. Beim Erwärmen nahm es eine dunkelrote Farbe an, welche aber beim Abkühlen wieder heller wurde. Ich hielt das letztgenannte Salz anfangs für das einzige Uransalz, welches die prächtige Farbe zeigt, indem die übrigen erwähnten Salze eine mehr oder weniger starke zeisiggelbe, grün fluoreszierende Farbe aufweisen. Nach längerem Suchen stellte sich jedoch später heraus, dass auch z. B. Bromgallussäure dunkelrotbraune, Bibromgallussäure eine hellere braunrote, Gallussäure dunkelbraunrote, Gerbsäure hellbraune und Oxynaphtoësäure dunkelrote Farben geben.

Ordnet man die verschiedenen Uranylsalze bei ein und derselben Verdünnung nach ihren Leitfähigkeiten, also hier z. B. $^1/_{64}$ Lösung, da alle Salze bei dieser Konzentration gemessen werden konnten, und vergleicht dieselben mit den zum grössten Teil von Ostwald[1]) bestimmten Affinitätsgrössen der Säuren, so sieht man, dass die **Leitfähigkeiten der Uranylsalze mit der Stärke der Säure zunehmen**[2]). Zum Vergleich stehen die Affinitätsgrössen nach ihrer Grösse geordnet daneben.

[1]) Diese Ztschr. **3**, 418 ff. [2]) Vgl. hierzu: Bredig, Diese Ztschr. **13**, 201—202.

Tabelle 17.

	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	K
Uranylpropionat	15·38	19·42	23·67	0·0013
„ acetat	17·32	21·91	26·60	0·0018
„ benzoat	19·45	25·83	33·12	0·0060
„ laktat	20·65	27·11	36·40	0·0138
„ glykolat	20·60	26·53	34·33	0·0152
„ formiat	32·57	37·42	41·64	0·0214
„ salicylat	36·12	47·53	59·03	0·102
„ monochloracetat	48·38	58·46	67·13	0·155
„ dichloracetat	53·51	62·97	71·95	5·14
„ trichloracetat	67·40	74·66	79·91	121·00
„ pikrat	62·66	67·25	72·94	—
„ nitrat	100·8	107·6	115·0	—
„ chlorid	104·4	111·2	119·6	—

Allerdings müssen auch hier die einbasischen von den zweibasischen Säuren getrennt werden, welche dieser Regel nicht folgen.

Die Leitfähigkeiten der Uranylsalze gehen mit den Affinitätsgrössen ihrer Säuren parallel. Sie scheinen demnach wie letztere **konstitutive Eigenschaften** zu besitzen.

Die von Oeffinger[1]) und von Knoblauch[2]) beobachtete Verschiedenheit der Lage der Absorptionsstreifen der verschiedenen Uranylsalze mag nun seinen Grund darin haben, dass dieselben nicht, wie z. B. die Eosinsalze, ziemlich gleich stark dissociiert sind und infolgedessen gleiche Spektren aufweisen, sondern äusserst verschieden dissociiert sind. Erst bei sehr grossen Verdünnungen werden die übereinstimmenden Absorptionsspektren des Uranylions bei Ausschluss der Hydrolyse auftreten, während dies bei den mittleren Konzentrationen noch nicht erreicht ist.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Uranylsalze in wässeriger Lösung durch die Gefrierpunktserniedrigung giebt ein gleiches Bild von der Dissociation wie die Leitfähigkeitsmessungen.

Die Messungen wurden mit Hilfe des Beckmannschen Apparates mit einem in Hundertstelgrade geteilten Thermometer ausgeführt. In den folgenden Tabellen ist unter „Mol pro Liter" die Anzahl Liter verstanden, in denen ein Molekulargewicht des betreffenden Salzes gelöst ist, unter *s* ist die Menge des gelösten Salzes in Grammen ausge-

---

[1]) Über die Lichtabsorptionen der Uransalze. Inaug.-Dissert. Tübingen 1866.

[2]) Loc. cit.

drückt, L ist das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen, während Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung und schliesslich M das berechnete Molekulargewicht nach der Formel $M = K \frac{s}{\Delta L}$ bedeutet. „i" bezeichnet das Verhältnis der gefundenen Molekelzahl zu der vorausgesetzten und α den Dissociationsgrad, gefunden aus $\frac{i-1}{n-1}$. Zur Berechnung wurde die aus der Schmelzwärme des Wassers berechnete Konstante $K = 1850$ benutzt.

Tabelle 18.

Molekulargewichtsbestimmungen von Uranylnitrat, -chlorid, -sulfat, -acetat und -tartrat.

Mol pro Liter	s	L	Δ	M	i	α
		$UO_2(NO_3)_2 = 395.4$.				
$^1/_2 = ^1/_1$ äquiv.	3·954 g	16·05 g	2·967°	153·4	2·57	0·78
$^1/_4 = ^1/_2$ „	1·9770	18·03	1·339	151·6	2·60	0·80
$^1/_8 = ^1/_4$ „	0·9885	19·01	0·646	148·9	2·65	0·82
$^1/_{16} = ^1/_8$ „	0·4943	19·51	0·329	142·5	2·77	0·88
$^1/_{32} = ^1/_{16}$ „	0·2471	19·75	0·168	137·8	2·87	0·94
		$UO_2Cl_2 = 342.3$.				
$^1/_2 = ^1/_1$ äquiv.	3·4230 g	16·58 g	2·926°	130·5	2·62	0·81
$^1/_4 = ^1/_2$ „	1·7115	18·29	1·338	129·4	2·60	0·83
$^1/_8 = ^1/_4$ „	0·8557	19·14	0·651	127·1	2·69	0·85
$^1/_{16} = ^1/_8$ „	0·4278	19·57	0·331	122·2	2·80	0·90
$^1/_{32} = ^1/_{16}$ „	0·2139	19·79	0·170	117·6	2·90	0·95
		$UO_2SO_4 = 367.4$.				
$^1/_2 = ^1/_1$ äquiv.	3·674 g	16·33 g	0·968°	430·0	0·86	—0·14
$^1/_4 = ^1/_2$ „	1·837	18·16	0·479	390·7	0·94	—0·06
$^1/_8 = ^1/_4$ „	0·9185	19·08	0·256	347·8	1·05	0·05
$^1/_{16} = ^1/_8$ „	0·4593	19·54	0·134	324·5	1·13	0·13
$^1/_{32} = ^1/_{16}$ „	0·2296	19·77	(0·074)	290·3	1·26	0·26
		$UO_2(C_2H_3O_2)_2 = 389.4$.				
$^1/_8 = ^1/_4$ äquiv.	0·9735 g	19·03 g	0·306°	309·2	1·26	0·13
$^1/_{16} = ^1/_8$ „	0·4868	19·51	0·178	259·3	1·50	0·25
$^1/_{32} = ^1/_{16}$ „	0·2434	19·76	0·100	227·9	1·71	0·35
$^1/_{64} = ^1/_{32}$ „	0·1217	19·88	(0·059)	191·9	2·03	0·51
		$UO_2C_4H_4O_6 = 419.4$.				
$^1/_{16} = ^1/_8$ äquiv.	0·5242 g	19·48 g	0·122°	408·1	1·03	0·03

Die eingeklammerten Werte sind etwas ungenau, da die Gefrierpunktserniedrigung zu gering ist. Ich habe sie nur der Vollständigkeit

halber mit angefügt. Betrachten wir die Tabelle etwas genauer, so finden wir, dass Uranylnitrat und Uranylchlorid beide gleich stark und fast völlig dissociiert sind. Sie sind bei $^1/_1$-äquivalent zu 78 %, bez. 81 % und bei $^1/_{16}$-äquivalent schon zu 94 %, bez. 95 % dissociiert. Der Wert von *i* liegt selbst bei den konzentrierteren Lösungen über 2 und nähert sich mit grösserer Verdünnung der Zahl 3. Die Molekel des Uranylnitrates, sowie -chlorides zerfallen demnach in drei Ionen.

Anders verhält es sich beim Uranylsulfat, sowie beim -acetat und -tartrat. Hier liegen komplizierte Verhältnisse vor. Die ausserordentlich geringe Gefrierpunktserniedrigung weist auf komplexe Molekeln hin, was ja auch aus der Leitfähigkeit hervorgeht. Der Dissociationsgrad α ist sogar noch kleiner als 0; dies bedeutet wahrscheinlich, dass neben der Dissociation auch noch Association stattfindet, dass also Molekeln zu komplexen zusammentreten. Eine $^1/_8$-äquivalente Uranylsulfatlösung ist erst zu 14 % dissociiert, also ziemlich achtmal weniger als das Uranylnitrat. Ganz ähnlich verhält sich das Uranylacetat und -tartrat. Beim Sulfat ist der Wert *i* noch nicht ganz gleich 1, d. h. also, es sind Doppelmolekeln zum Teil vorhanden.

Interessant wären die Gefrierpunktsbestimmungen noch einiger anderer Salze, z. B. des Uranyloxalates, zu messen gewesen; leider ist aber ein grosser Teil der Salze nur wenig löslich, so dass eine Untersuchung mittels der Gefrierpunktsmethode unmöglich wird.

An der Hand dieser Ergebnisse kann man nun auch versuchen, die auf S. 450 erwähnten Knoblauchschen[1]) Spektraluntersuchungen zu deuten. Knoblauch prüfte je eine konzentrierte und je eine stark verdünnte Lösung von Uranylnitrat, -chlorid und -acetat. In der Hauptsache waren immer zwei Absorptionsstreifen zu beobachten, und zwar zeigten sowohl Uranylnitrat, wie das -chlorid in beiden Konzentrationen fast gleiche Intensität der Absorption, während die Streifen beim Uranylacetat in der konzentrierten Lösung nur angedeutet waren und erst in der stark verdünnten Lösung deutlich wurden. Vergleicht man damit die auf den vorhergehenden Seiten von mir beobachtete Dissociation dieser genannten Salze, so ist eine Übereinstimmung nicht zu verkennen.

Uranylnitrat und -chlorid sind nämlich von Anfang an, also auch in konzentrierten Lösungen, stark dissociiert (78, bez. 81 %), während das Uranylacetat in konzentrierteren Lösungen sehr wenig dissociiert ist, und erst in ziemlicher Verdünnung erhebliche Dissociation eintritt.

[1]) Loc. cit.



Wanderungsgeschwindigkeit des UO_2-Ions.

Nach Ostwald[1]), Walden[2]) und Bredig[3]) hat sich für alle stark dissociierten Neutralsalze folgende Beziehung als gültig erwiesen, vorausgesetzt, dass μ_v nicht mehr weit von μ_∞ entfernt ist:

$$\mu_\infty - \mu_v = n_1 . n_2 . C_v,$$

oder:

$$\mu_\infty = n_1 . n_2 . C_v + \mu_v.$$

Es bedeuten hierbei n_1 die Wertigkeit des Anions, n_2 die Wertigkeit des Kations und C_v eine Konstante, die allen Elektrolyten annähernd gemeinsam und von der Verdünnung v abhängig ist. μ_v giebt auch hier den Wert für die äquivalente Leitfähigkeit an. Ist die Konstante C an einem Elektrolyten, dessen μ_∞ bekannt ist, für verschiedene Verdünnungen bestimmt, so ist für andere Elektrolyte, wenn n_1 und n_2, sowie die äquivalente Leitfähigkeit bekannt ist, μ_∞ leicht zu berechnen.

Bredig[4]) hat nun in einer Tabelle die Werte von $n_1 . n_2 . C_v = d_v$ der äquivalenten Leitfähigkeit μ_v bei 25° zusammengestellt.

Für Uranylnitrat, $^1/_2 [UO_2(NO_3)_2]$, bei einer Verdünnung von 64 Litern auf 1 g-Äquivalent ergiebt sich aus meinen Messungen unter Benutzung der oben erwähnten Tabelle[5]):

$$\mu_\infty = 21 + 100{\cdot}8 = 121{\cdot}8.$$

Zieht man hiervon die bekannte Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $NO_3' = 65{\cdot}1$ ab, so bleibt für das Kation $^1/_2 UO_2^{\cdot\cdot}$:

$$^1/_2 UO_2^{\cdot\cdot} = 56{\cdot}7.$$

In ähnlicher Weise ergiebt sich aus einer $^1/_{64}$-äquivalenten Lösung von Uranylchlorid: $^1/_2 UO_2^{\cdot\cdot} = 55{\cdot}2$,

der Mittelwert bei 25° ist mithin 56.

Wie Bredig hervorhebt, ist die Tabelle für die Berechnung des Grenzwertes μ_∞ nicht anwendbar auf Salze, die beim Verdünnen in wässeriger Lösung hydrolytisch zerfallen oder sonst auf irgend eine Weise sich zersetzen.

Da nun bei meinen Salzen ein hydrolytischer Zerfall in sehr verdünnten Lösungen merklich vorhanden ist, habe ich zur Berechnung eine $^1/_{64}$-Lösung genommen unter der Annahme, dass hier die Lösungen noch sehr gering hydrolytisch gespalten sind.

Beim Uranylsulfat, -acetat, -tartrat u. s. w. habe ich nicht versucht, μ_∞ durch Berechnung zu bestimmen, da ja hier noch zur Hydrolyse der Salze Komplexität hinzutritt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1,** 75; **2,** 843; Lehrb. der allg. Chemie (2. Aufl.) **2,** 693. 697.

[2]) Diese Zeitschr. **1,** 529; **2,** 49. [3]) Diese Zeitschr. **12,** 231.

[4]) Diese Zeitschr. **13,** 198.

[5]) Über die ausführliche Berechnung vergl. meine mehrfach zitierte Dissert.

Beweis, dass Uranylsalze mit Natriumsalzen komplexe Salze bilden.

a) Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen an Gemischen.

Wie ich bereits S. 478 erwähnt habe, legte das oxalsaure Uranyl infolge seiner äusserst geringen Dissociation die Vermutung nahe, dass man es hier vielleicht beim Vermischen mit den Natriumsalzen mit komplexen Ionen zu thun hätte.

Ein bequemes und zugleich sicheres Hilfsmittel zur Nachweisung dieses Vorganges bieten uns die elektrischen Leitfähigkeiten. Da sich in verdünnten Salzlösungen die Leitfähigkeiten annähernd summieren, also additiv verhalten, so lässt sich ziemlich leicht bestimmen, ob der beobachtete Wert dieser berechneten Summe entspricht oder nicht.

Ich habe nun zuerst begonnen, das Uranylacetat mit dem Natriumacetat zu messen, und zwar, wie die in meiner zitierten Dissertation angegebenen Tabellen zeigen, in verschiedenen Mengenverhältnissen. Erstens mischte ich gleiche äquivalente Uranylacetatmengen mit verschiedenen äquivalenten Natriumacetatmengen und zweitens gleiche Natriummengen mit verschiedenen Uranylacetatmengen und mass die Leitfähigkeiten bis zur Verdünnung $v = 1024$. Ganz analog verfuhr ich mit dem Uranyloxalat, Natriumoxalat, sowie Uranyltartrat und Natriumtartrat.

Die beobachtete spezifische Leitfähigkeit des Gemisches wurde multipliziert mit v, d. h. der Verdünnung, in der sich Uran in Lösung befindet, und verglichen mit der Summe der einzelnen spezifischen Leitfähigkeiten der Salze multipliziert mit dem Volum des Uranylsalzes. Überall findet man eine geringere Leitfähigkeit, als nach der Summe berechnet worden ist.

Bei Zusatz einer gleichen Menge Natriumacetat zu einer gleichen Menge Uranylacetat zeigt sich ein bedeutender Rückgang der Leitfähigkeit. Derselbe schwankt je nach dem Zusatz von Natriumacetat zwischen ca. 6 % bis 22 %. Am grössten wird die Differenz bei einem Teil Natriumacetat zu zwei Teilen Uranylacetat. Dass diese Verminderung der Leitfähigkeit nicht allein auf einer Zurückdrängung der Dissociation beruht, was ja bei einem gemeinsamen Ion angenommen werden kann, geht daraus hervor, dass z. B. beim Vermischen von $^1/_8$ Uranylacetat äquivalent und $^1/_8$ Natriumacetat die Differenz eine grössere ist als die Leitfähigkeit von $^1/_{16}$ Uranylacetat allein, nämlich 12·95. Denn wäre eine Zurückdrängung durch die Gegenwart eines gleichen Ions allein vorhanden, so dürfte ja die Leitfähigkeit des Gemisches nicht kleiner

sein, als die des Natriumsalzes selbst, was aber in Wirklichkeit der Fall ist. Es bildet sich also allem Anschein nach ein komplexes Ion.

Ganz ähnlich wie beim Uranylacetat und Natriumacetat bin ich beim Uranyloxalat und Uranyltartrat verfahren, indem ich dieselben ebenfalls mit verschiedenen Mengen der entsprechenden Natriumsalze vermischte und hiervon die weiteren Verdünnungen herstellte.

Bei der Untersuchung dieser letztgenannten Gemische zeigt sich recht deutlich, dass auch hier Ionen verschwunden sind, und zwar bei weitem mehr als auf einer Zurückdrängung der Dissociation allein beruhen kann; denn beim Vergleiche der beobachteten und berechneten Werte vom Gemisch: 1 Teil Uranyloxalat mit 1 Teil Natriumoxalat zeigte sich, dass die Differenz 24·56 Einheiten beträgt, während die Leitfähigkeit von Uranyloxalat den Wert $\mu = 8{\cdot}38$ besass.

Es macht sich beim Uranyloxalat im günstigsten Falle, d. h. beim Vermischen von zwei Teilen Uranyloxalat mit einem Teile Natriumoxalat, eine Differenz von 28 % geltend.

In noch stärkerem Masse zeigt das Gemisch von Uranyltartrat mit Natriumtartrat ein Verschwinden von Ionen an. Hier steigt die Differenz sogar bis zu 51 %.

Aus alledem geht hervor, dass diese genannten Uranylsalze mit den entsprechenden Natriumsalzen mehr oder weniger stark komplexe Verbindungen eingehen.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei den Gefrierpunktsbestimmungen, ausgeführt an dem Uranylacetat und Natriumacetat nach der bekannten Beckmannschen Methode. Es verschwinden auch hier eine nicht unbedeutende Menge selbständiger Molekeln. Die Differenz der verschwindenden Ionen, in Prozenten ausgedrückt, zeigt sich ziemlich gut übereinstimmend mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen. Die letzte Zeile der Tabelle weist eine grössere Abweichung der Differenz zwischen den Prozentzahlen, erhalten aus Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung, auf, was an der geringen Depression liegen mag.

In der angeführten Tabelle 19 stehen unter I. die Werte der Gefrierpunktserniedrigung von Uranylacetat, unter II. diejenigen von Natriumacetat, unter III. die als Summe berechneten und unter IV. die beobachteten Werte. Spalte V. giebt die Differenz in Prozenten an und schliesslich Spalte VI. die Differenzen in Prozenten ausgedrückt, erhalten aus den Leitfähigkeitsmessungen.

Leider konnte ich die Gemische des Uranyloxalats und Uranyltartrats mit den entsprechenden Natriumsalzen mittels der Gefrier-

Tabelle 19 (22)[1].

Gefrierpunktsbestimmungen des Gemisches von Uranylacetat (äquiv.) und von Natriumacetat.

I.		II.		III.	IV.	V.	VI.
		1 *U* : 1 *Na*:					
1/16 *U*-Acetat	0·100°	+ 1/16 *Na*-Acetat	0·250°	= 0·350°	0·295°	15·7%	15·98%
		1 *U* : 2 *Na*:					
1/24 „	0·068°	+ 1/12 „	0·345°	= 0·413°	0·363°	12·1%	11·01%
		1 *U* : 3 *Na*:					
1/64 „	0·031°	+ 1/21·33 „	0·197°	= 0·228°	0·208°	8·7%	9·29%
		2 *U* : 1 *Na*:					
1/12 „	0·128°	+ 1/24 „	0·178°	= 0·306°	0·240°	21·5%	22·25%
		3 *U* : 1 *Na*:					
1/21·33 „	0·080°	+ 1/64 „	0·074°	= 0·154°	0·128°	16·7%	20·89%

punktsmethode nicht untersuchen, weil die Methode konzentriertere Lösungen verlangt, die sich nicht herstellen lassen.

Da sich nun die Uranylsalze grösstenteils ziemlich schwer lösen, namentlich die organischen Salze, zog ich es vor, vom Uranylnitrat auszugehen und dasselbe mit den verschiedenen Natriumsalzen zu vermischen. Man hat zunächst die Leitfähigkeit der einzelnen Salze zu messen, sodann die des Gemisches zu prüfen, und die Differenzen lassen einen Schluss auf die Zusammensetzung des Salzes zu.

Ich habe wiederum das Uranylnitrat mit verschiedenen Natriumsalzmengen gemischt, um zu sehen, ob sich hierbei ein wesentlicher Unterschied in den Differenzen geltend macht. Dabei habe ich gefunden, dass es ziemlich gleichgültig ist, ob ich zwei oder drei Molekeln des betreffenden Salzes hinzufüge (s. Tab. 23—25 in meiner Dissertation). Die Differenzen bewegen sich in denselben Grenzen. Beim Hinzufügen von einer Molekel Natriumsalz bleibt die Differenz hinter den vorher erhaltenen Zahlen zurück.

Ausgeführt habe ich die Versuche mit Natriumacetat, Natriumoxalat und mit trichloressigsaurem Natrium; sämtliche drei Salze wurden mit Uranylnitrat gemischt.

Es war auffallend, dass das Natriumacetat und Natriumoxalat mit dem Uranylnitrat so starke Abweichungen von dem nach der Summenregel berechneten Werte ergaben, während das trichloressigsaure Na-

[1]) Die hinter den Tabellennummern eingeklammerten Zahlen bedeuten die Tabellennummern meiner Dissertation.

trium dieselben Werte aufwies, wie sie berechnet waren. Ich forschte deshalb weiter nach und nahm zuerst die Natriumsalze der Fettsäurereihe, mischte drei Teile davon mit einem Teile Uranylnitrat und mass die Leitfähigkeiten bis zur Verdünnung $v = 1024$. Später folgen Gemische von Uranylnitrat mit Natriumsalzen der aromatischen Säuren und schliesslich einige mit anorganischen Säuren.

Bemerkt sei noch, dass wie vorher mit äquivalenten Lösungen gearbeitet wurde.

Ich erhielt so Tabellen von:

Uranylnitrat gemischt mit einbasischen fettsauren Natriumsalzen (Tabelle 26—33 der Dissertation),

Uranylnitrat gemischt mit zweibasischen fettsauren Natriumsalzen (Tabelle 34—37 der Dissertation),

Uranylnitrat gemischt mit dreibasischen fettsauren Natriumsalzen (Tabelle 38 der Dissertation),

Uranylnitrat gemischt mit gechlorten essigsauren Natriumsalzen (Tabelle 39—41 der Dissertation),

Uranylnitrat gemischt mit Natriumsalzen aromatischer Säuren (Tabelle 42—45 der Dissertation),

Uranylnitrat gemischt mit Natriumsalzen anorganischer Säuren (Tabelle 46—47 der Dissertation).

Aus den Tabellen ging hervor, dass bei den einbasischen, fettsauren Natriumsalzen, gemischt mit Uranylnitrat, sich in den Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten, in Prozenten ausgedrückt, eine auffallende Konstanz zeigt, und zwar sowohl unter den einzelnen Messungen selbst, als auch unter den verschiedenen Säuren. Die Durchschnittswerte schwanken zwischen 17—21 %.

Ganz anders verhalten sich die zweibasischen Natriumsalze, gemischt mit Uranylnitrat. Hier schwanken die Prozente unter sich wie z. B. beim oxalsauren Natrium zwischen 23—29 %, beim dreibasischen citronensauren Natrium sogar von 19—29 %.

Interessant sind die Werte, erhalten aus den Natriumsalzen der gechlorten Essigsäuren (siehe Tabelle 39—41 meiner Dissertation). Es beträgt bei der Monochloressigsäure die Differenz in Prozenten ausgedrückt anfangs 14·19 % und wird immer kleiner; bei der Dichloressigsäure wird die Differenz noch geringer, bis sie schliesslich bei der Trichloressigsäure gleich Null wird; d. h. mit anderen Worten, je stärker die Säure ist, um so geringere Neigung ist vorhanden, ein komplexes Ion mit Uran zu bilden.

Bei den Natriumsalzen der aromatischen Säuren nimmt die Differenz ab. Dies bedeutet wahrscheinlich, dass das komplexe Ion bei grösserer Verdünnung sich immer mehr und mehr in seine einzelnen Komponenten spaltet.

Bei den Gemischen mit Natriumsalzen anorganischer Säuren stimmen die berechneten mit den beobachteten Werten grösstenteils überein; mit stark dissociierten Säuren geht das Uran keine komplexen Verbindungen ein.

Es könnte bei diesen Versuchen der Einwand gemacht werden, dass durch die grosse Reihe von Verdünnungen, die doch immer eine reichliche Stunde in Anspruch nehmen, teils durch zu langes Stehen im Widerstandsgefäss, teils durch die Elektroden selbst auf die Lösungen des Gemisches ein Einfluss ausgeübt wird, welcher die Zunahme der Differenz mit der Verdünnung, z. B. beim Gemisch von Uranylnitrat mit oxalsaurem Natrium, hervorruft. Um dem vorzubeugen, habe ich die verdünnteren Lösungen, hier also $^1/_{256}$ Uranylnitrat mit drei Teilen $^1/_{256}$ Natriumoxalat, direkt gemischt und die Leitfähigkeit gemessen, ebenso verfuhr ich bei $^1/_{512}$- und $^1/_{1024}$-Lösung.

Hierbei stimmten die Differenzen, erhalten aus den völlig unabhängigen Lösungen, mit den früher erhaltenen innerhalb der Versuchsfehler überein.

Ein gleiches Bild wie die Leitfähigkeitsmessungen zeigen die Gefrierpunktserniedrigungen von äquivalenten Gemischen von Uranylnitrat mit drei Teilen der verschiedenen Natriumsalze. Ich bringe hier nur einige von den beobachteten Messungen.

Tabelle 20 (48).

Gefrierpunktserniedrigungen von den Mischungen:

		berechnet	beobachtet	Diff.	%	% aus Leitf.
	1 Teil Uranylnitrat + 3 Teile Natriumacetat.					
$NaC_2H_3O_2$	$^1/_2[UO_2(NO_3)_2]$					
$^3/_{16}$ 0·713°	$^1/_{16}$ 0·175°	0·888°	0·720°	0·168°	18·9	19·19
$^3/_{32}$ 0·365°	$^1/_{32}$ 0·083°	0·438°	0·370°	0·082°	17·5	18·40
	Uranylnitrat + Natriumoxalat.					
$^1/_2[Na_2C_2O_4]$	$^1/_2[UO_2(NO_3)_2]$					
$^3/_{16}$ 0·440°	$^1/_{16}$ 0·175°	0·615°	0·518°	0·097°	15·7	24·04
$^3/_{32}$ 0·243°	$^1/_{32}$ 0·083°	0·326°	0·277°	0·049°	15·0	25·23
	Uranylnitrat + Natriumcitrat.					
$^1/_3[C_3H_5OC_3H_6Na_3]$	$^1/_2[UO_2(NO_3)_2]$					
$^3/_{16}$ 0·352°	$^1/_{16}$ 0·175°	0·527°	0·472°	0·055°	9·0	19·19
$^3/_{32}$ 0·207°	$^1/_{32}$ 0·083°	0·290°	0·272°	0·018°	6·2	19·83
	Uranylnitrat + monochloressigsaures Natrium.					
$C_2H_2ClO_2Na$	$^1/_2[UO_2(NO_3)_2]$					
$^3/_{16}$ 0·700°	$^1/_{16}$ 0·175°	0·875°	0·775°	0·100°	11·4	14·73
$^3/_{32}$ 0·413°	$^1/_{32}$ 0·085°	0·496°	0·432°	0·064°	12·9	12·43

Uranylnitrat + Chlornatrium.

	NaCl	$^1/_2[UO_2(NO_3)_2]$	berechnet	beobachtet	Diff.	%	% aus Leitf.
$^3/_8$	1·261°	$^1/_8$ 0·335°	1·596°	1·600°	0·004°	0·2	—
$^3/_{16}$	0·645°	$^1/_{16}$ 0·168°	0·813°	0·820°	0·007°	0·8	—

Einige Differenzen aus den Gefrierpunktsbestimmungen stimmen nicht mit denen aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen überein. Dies mag jedoch an den verschiedenen Temperaturkoëffizienten der einzelnen Salze liegen.

Durch alle die Versuche, die in den Tabellen 26—44 meiner Dissertation niedergelegt sind, ist festgestellt, dass jedenfalls beim Mischen von Salzlösungen verschiedener organischer Säuren mit Uranyllösungen Ionen verschwinden.

Bisher haben wir angenommen, dass in diesen Gemischen zwei oder mehrere Ionen zu einem komplexen Ion, und zwar zu einem Anion, wie weiter unten gezeigt werden soll, zusammentreten. Man könnte aber auch noch eine andere Deutung der Ionenverminderung geben.

Mischen wir z. B. einen Teil Uranylnitrat und drei Teile Natriumacetat, so kann sich in dem Gemische wenig dissociiertes Uranylacetat bilden, so dass alsdann ein Teil Uranylacetat, ein Teil Natriumnitrat und zwei Teile Natriumacetat sich z. B. an der Leitfähigkeit beteiligen.

In der That, rechnet man die theoretischen Zahlen in den Leitfähigkeitstabellen unter Zugrundelegung der eben ausgesprochenen Annahme aus, so ergiebt sich zwar meist befriedigende Übereinstimmung, doch lassen die Zahlen wegen der grossen, von den Natriumsalzen herrührenden Ballastleitfähigkeiten keinen bindenden Schluss zu, da sich hier die Messungsfehler auf die Differenz häufen.

Man könnte nun geneigt sein, nach diesen Ausführungen die frühere Annahme: Bildung komplexer Salze, ganz zu verwerfen. Dem stehen aber die S. 481 folgenden qualitativen Überführungsversuche gegenüber, sowie die Tabellen S. 61—63 meiner Dissertation.

Diese zeigen nämlich, dass Ionenkomplexe wirklich vorhanden sind, und zwar, wie schon erwähnt, komplexe Anionen.

Man wird deshalb besser beide Annahmen vereinigen und sagen:

Bei dem Mischen von Salzlösungen von Uranylnitrat bilden sich einerseits die entsprechenden, mehr oder weniger dissociierten Uranylsalze, andererseits aber auch komplexe Ionen. Beide Vorgänge führen eine Ionenverminderung mit sich und lassen sich durch Leitfähigkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen erkennen.

Dass sich z. B. neben Uranyloxalat in der oben angenommenen Natronsalzlösung auch noch ein komplexes Anion bildet, muss aus der, wenn auch kleinen Differenz der gefundenen Leitfähigkeitszahl gegen die berechnete geschlossen[1]) werden, die auch dann noch vorhanden ist, wenn man die Berechnung unter der Annahme ausführt, dass alles Uranylsalz im Gemisch undissociiert ist.

Endlich liegt noch die Möglichkeit vor, dass das allein gelöste Uranylsalz selbst komplexe Molekeln bildet, dass z. B. das Uranylacetat zum Teil als Uranylsalz einer Uranylessigsäure in Lösung vorhanden ist. Bei dem Uranylsalz der Oxal-, Wein- und Zitronensäure könnte man dann eine analoge Annahme machen.

Um zu entscheiden, ob sich wirklich ein komplexes Anion gebildet hat, habe ich im Gegensatz zum bisherigen Vorgehen die Uranylsalze in variierter Konzentration mit entsprechenden Natriumsalzen konstanter Konzentration gemessen.

Die Lösungen wurden sämtlich in gleichen Volumverhältnissen gemischt. Ist das Uran als Anion vorhanden, so muss aus den Messungen hervorgehen, dass die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches kleiner wird, und zwar noch kleiner als die des reinen Natriumsalzes selbst, was sich denn auch bei den komplexen Verbindungen in Wirklichkeit bestätigt.

Alle Zahlenwerte sind mit 10^3 multipliziert.

Tabelle 21 (53).

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches von Uranylacetat und Natriumacetat.

$NaC_2H_3O_2$		λ_{Na}	$^1/_2[UO_2(C_2H_3O_2)_2]$		λ_U	berechnet	beobachtet
$^1/_8$	„	8·316	+ $^1/_8$	„	1·016	9·332	7·589
$^1/_8$	„	8·316	+ $^1/_{16}$	„	0·6469	8·9629	8·032
$^1/_8$	„	8·316	+ $^1/_{32}$	„	0·4222	8·7382	8·177
$^1/_8$	„	8·316	+ $^1/_{64}$	„	0·2742	8·5902	8·179
$^1/_8$	„	8·316	+ $^1/_{128}$	„	0·1738	8·4898	8·210
$^1/_8$	„	8·316	+ $^1/_{256}$	„	0·1051	8·4211	8·211
$^1/_8$	„	8·316	+ $^1/_{512}$	„	0·0631	8·3791	8·210
$^1/_{64}$	„	1·205	+ $^1/_{16}$	„	0·6449	1·8499	1·430
$^1/_{64}$	„	1·205	+ $^1/_{32}$	„	0·4185	1·6235	1·319
$^1/_{64}$	„	1·205	+ $^1/_{64}$	„	0·2700	1·4750	1·255
$^1/_{64}$	„	1·205	+ $^1/_{128}$	„	0·1685	1·3735	1·224
$^1/_{64}$	„	1·205	+ $^1/_{256}$	„	0·1043	1·3093	1·210
$^1/_{64}$	„	1·205	+ $^1/_{512}$	„	0·0633	1·2684	1·204

[1]) Vergl. meine Dissertation Tabelle 50.

Tabelle 22 (54).

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches von Uranyloxalat und Natriumoxalat.

$^1/_2[Na_2C_2O_4]$		λ_{Na}	$^1/_2[UO_2C_2O_4]$		λ_U	berechnet	beobachtet
$^1/_{128}$	„	**0·8243**	+ $^1/_{128}$	„	0·0558	0·8801	0·6816
$^1/_{128}$	„	0·8243	+ $^1/_{256}$	„	0·0296	0·8539	0·7310
$^1/_{128}$	„	0·8243	+ $^1/_{512}$	„	0·0164	0·8407	0·7676
$^1/_{128}$	„	0·8243	+ $^1/_{1024}$	„	0·0093	0·8336	0·7888
$^1/_{256}$	„	**0·4130**	+ $^1/_{128}$	„	0·0558	0·4688	0·3563
$^1/_{256}$	„	0·4130	+ $^1/_{256}$	„	0·0296	0·4426	0·3523
$^1/_{256}$	„	0·4130	+ $^1/_{512}$	„	0·0164	0·4294	0·3798
$^1/_{256}$	„	0·4130	+ $^1/_{1024}$	„	0·0093	0·4223	0·3976
$^1/_{512}$	„	**0·2104**	+ $^1/_{128}$	„	0·0558	0·2662	0·2085
$^1/_{512}$	„	0·2104	+ $^1/_{256}$	„	0·0296	0·2400	0·1909
$^1/_{512}$	„	0·2104	+ $^1/_{512}$	„	0·0164	0·2268	0·1871
$^1/_{512}$	„	0·2104	+ $^1/_{1024}$	„	0·0093	0·2197	0·1948

Tabelle 23 (55).

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches von Uranyltartrat und Natriumtartrat.

$^1/_2[Na_2C_4H_4O_6]$		λ_{Na}	$^1/_2[UO_2C_4H_4O_6]$		λ_U	berechnet	beobachtet
$^1/_{32}$	„	**2·5610**	+ $^1/_{32}$	„	1·1690	3·7300	2·209
$^1/_{32}$	„	2·5610	+ $^1/_{64}$	„	0·7365	3·2975	2·324
$^1/_{32}$	„	2·5610	+ $^1/_{128}$	„	0·4526	3·0136	2·416
$^1/_{32}$	„	2·5610	+ $^1/_{256}$	„	0·2687	2·8297	2·499
$^1/_{32}$	„	2·5610	+ $^1/_{512}$	„	0·1555	2·7165	2·513
$^1/_{32}$	„	2·5610	+ $^1/_{1024}$	„	0·0880	2·6490	2·521

Tabelle 24 (56).

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches von Uranylcitrat und Natriumcitrat.

$^1/_3[C_3H_3O(C_3O_6)Na_3]$		λ_{Na}	$^1/_6[C_3H_5OC_3O_6 3 UO_2]$		λ_U	berechnet	beobachtet
$^1/_{64}$	„	**1·353**	+ $^1/_{10·66}$	„	1·784	3·137	2·131
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{16}$	„	1·294	2·647	1·568
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{21·32}$	„	1·067	2·420	1·301
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{32}$	„	0·7794	2·1324	1·066
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{42·64}$	„	0·6270	1·9800	1·092

		λ_{Na}			λ_U	berechnet	beobachtet
$^1/_3[C_3H_8O(C_3O_6)Na_3]$			$^1/_3[C_3H_6OC_3O_6\,3\,UO_2]$				
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{64}$	„	0·4575	1·8105	1·155
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{85·28}$	„	0·3850	1·7380	1·192
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{128}$	„	0·2597	1·6127	1·243
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{170·56}$	„	0·1884	1·5414	1·261
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{256}$	„	0·1452	1·4982	1·292
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{341·12}$	„	0·1021	1·4551	1·313
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{512}$	„	0·0797	1·4327	1·316
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{682·24}$	„	0·0540	1·4070	1·330
$^1/_{64}$	„	1·353	+ $^1/_{1024}$	„	0·0460	1·3990	1·337

Tabelle 25 (57).

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches von Uranylsulfat und Natriumsulfat.

$^1/_2[Na_2SO_4]$			$^1/_2[UO_2SO_4]$				
$^1/_{16}$	„	5·501	+ $^1/_{16}$	„	1·509	7·010	5·843
$^1/_{16}$	„	5·501	+ $^1/_{32}$	„	0·9448	6·4458	5·699
$^1/_{16}$	„	5·501	+ $^1/_{64}$	„	0·6131	6·1141	5·648
$^1/_{16}$	„	5·501	+ $^1/_{128}$	„	0·3981	5·8991	5·624
$^1/_{16}$	„	5·501	+ $^1/_{256}$	„	0·2594	5·7604	5·615
$^1/_{16}$	„	5·501	+ $^1/_{512}$	„	0·1614	5·6124	5·610
$^1/_{16}$	„	5·501	+ $^1/_{1024}$	„	0·1009	5·6019	5·608

Tabelle 26 (58).

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches von Uranylchlorid und Natriumchlorid.

$NaCl$			$^1/_2[UO_2Cl_2]$				
$^1/_{16}$	„	6·385	+ $^1/_{16}$	„	5·238	11·623	11·450
$^1/_{16}$	„	6·385	+ $^1/_{32}$	„	3·037	9·422	9·384
$^1/_{16}$	„	6·385	+ $^1/_{64}$	„	1·624	8·009	7·864
$^1/_{16}$	„	6·385	+ $^1/_{128}$	„	0·840	7·225	7·218
$^1/_{16}$	„	6·385	+ $^1/_{256}$	„	0·4728	6·8578	6·858

Es zeigt sich in diesen Tabellen, dass beim Uranylacetat, -oxalat, -tartrat und -citrat fast nie die beobachtete spezifische Leitfähigkeit des Gemisches die des entsprechenden reinen Natriumsalzes bei den einzelnen Verdünnungen übersteigt, sondern meistens sogar kleiner ist. Hieraus geht hervor, dass auch aus dem Natriumsalz Ionen verschwinden, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösungen sind.

Das Uranylacetat bildet also mit seinem Natriumsalz ein weniger beständiges komplexes Ion; es erreicht sehr bald beim Verdünnen annähernd die spezifische Leitfähigkeit des Natriumsalzes selbst.

Beim Uranyloxalat, -tartrat und -citrat und auch etwas beim -acetat sinkt die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches sogar mit zunehmender Konzentration des Uranylsalzes. Dieser Vorgang lässt sich nur durch die Annahme einer komplexen Verbindung in der Lösung erklären. Das Uranylacetat zeigt diesen Zuwachs der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches mit steigender Verdünnung des Uranylsalzes nur bis zu einem gewissen Punkte, von da ab bleibt die spezifische Leitfähigkeit auch bei weiterer Verdünnung dieselbe.

Uranylsulfat, sowie Uranylchlorid zeigen dagegen nie beim Mischen mit ihren Natriumsalzen eine kleinere spezifische Leitfähigkeit als die des Natriumsalzes allein; die grösseren Differenzen zwischen den als Summe berechneten und den beobachteten Werten, die bei den grösseren Verdünnungen immer kleiner werden und schliesslich Null werden, beruhen wahrscheinlich auf einer Zurückdrängung der Dissociation, da ja ein gleichartiges Ion zugegen ist.

Trägt man die oben erhaltenen Resultate in ein Koordinatensystem, dessen Ordinate die spezifischen Leitfähigkeiten der beobachteten und berechneten Werte der Gemische und des reinen Natriumsalzes angiebt, und dessen Abscisse die Logarithmen der Äquivalente des Uranylsalzes pro ein Teil Natriumsalz in Lösung enthält, so ergeben sich beistehende Kurven, welche die Verminderung der spezifischen Leitfähigkeit der Natriumsalze durch fortschreitenden Zusatz gleichioniger Uranylsalze deutlich zum Ausdruck bringen.

Recht charakteristisch zeigt sich dies beim Uranyloxalat, gemischt mit Natriumoxalat (Fig. 1 und 2 zu Tabelle 22 (54)). Hier tritt bei

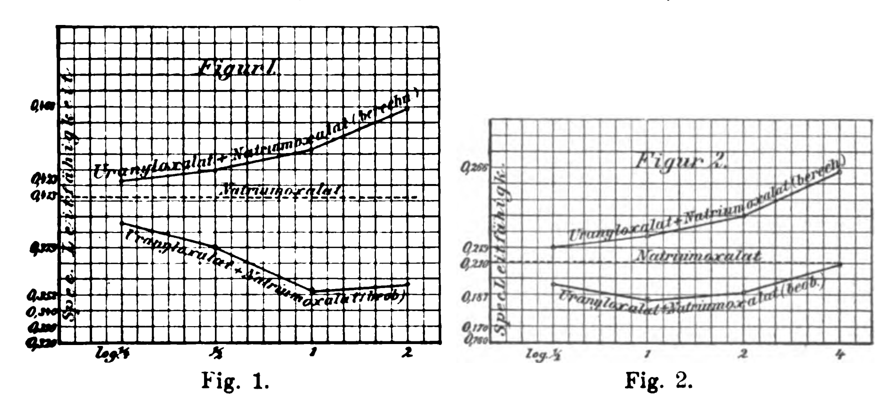


Fig. 1.　　Fig. 2.

grösserer Zunahme der Konzentration des Uranylsalzes eine sich immer mehr steigernde Abnahme der Leitfähigkeit bis zu einem gewissen Minimum

ein, von welchem an die spezifischen Leitfähigkeiten wieder zu wachsen beginnen. Dies kann nur dann eintreten, wenn nicht nur das Uranylsalz, sondern gleichzeitig auch das Natriumsalz verändert wird, d. h. also das Natriumsalz einer komplexen Uranyloxalsäure gebildet wird, wie die später folgenden Überführungsversuche bestätigen werden. Die Bildung von komplexem Salz steigert sich hier also immer mehr und mehr bis zu einem gewissen Punkte, von welchem an bei weiterem

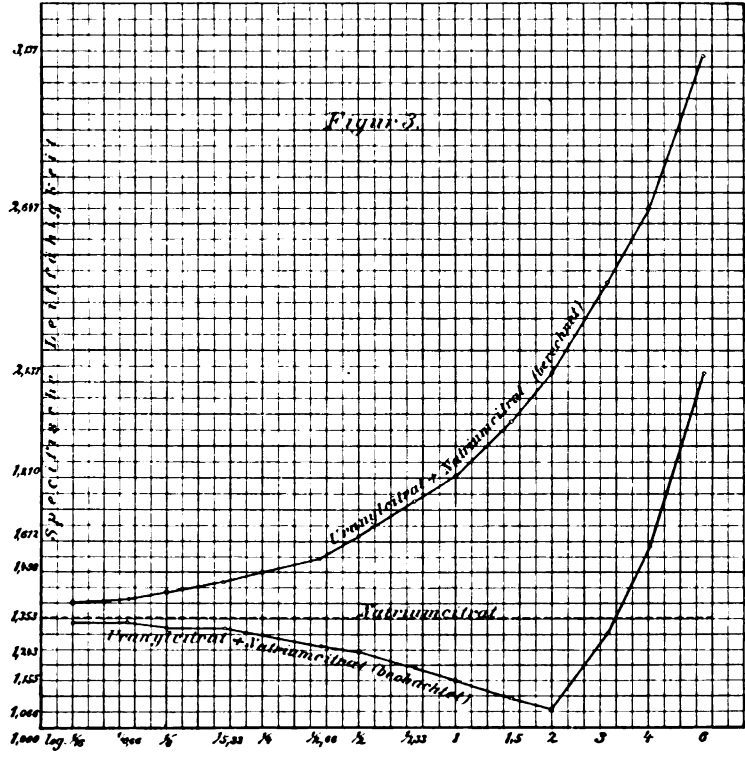


Fig. 3.

Zusatz von Uranyloxalat der grösste Teil des Uranzusatzes frei bleibt, und daher die spezifische Leitfähigkeit nur in normaler Weise erhöht wird. Bei diesem Minimum der Kurve verhalten sich die Äquivalente des Uranyloxalates zum Natriumoxalat wie 1 : 1, also wie $Na_2C_2O_4$ zu $UO_2C_2O_4$; demnach hat hier das Natriumsalz der Uranyloxalsäure dieselbe Zusammensetzung, wie aus den Löslichkeitsbestimmungen gefunden wurde (siehe S. 484), also $Na_2UO_2(C_2O_4)_2$.

Dass dies Natriumsalz diese Zusammensetzung hat, wird bestätigt

durch das von Ebelmen[1]) dargestellte krystallinische, analoge Kaliumsalz $K_2 UO_2(C_2O_4)_2 + 3H_2O$. Ferner verhält sich das oxalsaure Salz analog den von Kistiakowsky[2]) gefundenen komplexen Eisen- und Chromoxalaten.

In ganz ausgesprochenem Masse zeigt sich dasselbe Verhalten beim Uranylcitrat und Natriumcitrat. Bei demselben war es mir möglich, grössere Konzentrationen anwenden zu können, und es zeigt sich infolgedessen die Kurve (Fig. 3, Tabelle 24 (56)) ziemlich vollständig ausgeprägt. Es nimmt hier die Leitfähigkeit des Gemisches bis zum

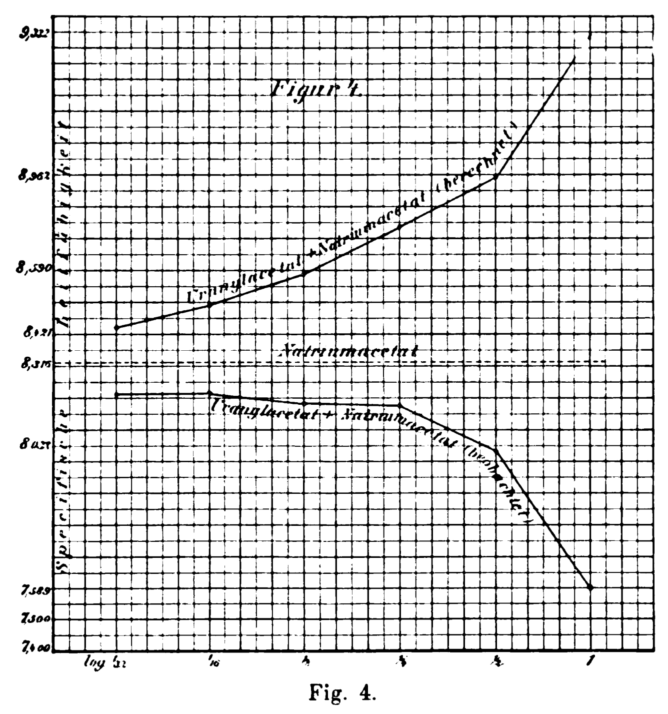


Fig. 4.

Verhältnis zwei Teile Uranylcitrat zu einem Teil Natriumcitrat ab und beginnt von diesem Punkte schnell anzusteigen, ein Beweis dafür, dass das Natriumsalz nicht mehr erheblich verändert wird. Leider ist nichts in der Litteratur von der Zusammensetzung dieses komplexen Salzes bekannt. Es ist aber als wahrscheinlich anzunehmen, dass es das Natriumsalz einer komplexen Uranylcitronensäure ist, wie auch hier die Überführungsversuche bestätigen.

---

[1]) Lieb. Ann. **43**, 296.

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 100.

In den Figuren 4 und 5 (Tabelle 21 (53) und 23 (55)), also beim Uranylacetat und Uranyltartrat mit ihren entsprechenden Natriumsalzen, tritt auch eine immer grösser werdende Verminderung der Leitfähigkeit gegen die Natriumsalze ein, indem die berechneten und beobachteten Werte der Kurven immer weiter auseinandergehen. Es konnten hier leider nicht aus den oben erwähnten Gründen konzentriertere Lösungen dargestellt werden.

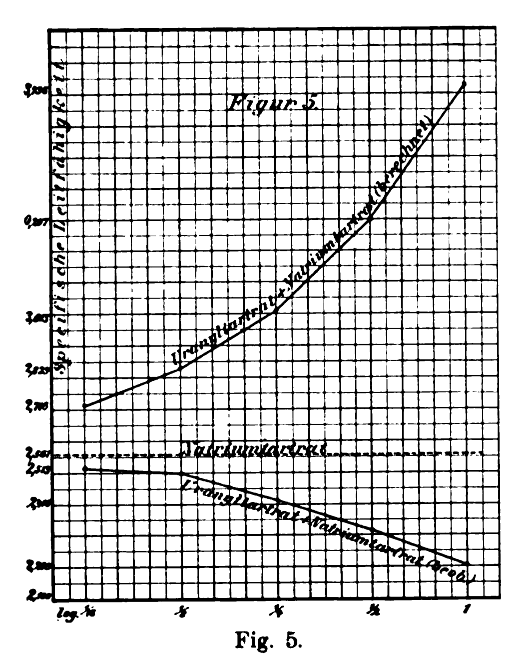


Fig. 5.

Bekannt ist das Uranylnatriumacetat von der Zusammensetzung $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . NaC_2H_3O_2$ [1]), und es ist nicht ausgeschlossen, dass gerade bei diesem Punkte der Kurve in Fig. 4 das Minimum erreicht ist, und dass von da an die Kurve zu steigen beginnt. Figur 6 (Tabelle 21 (53)) zeigt uns Uranylacetat und Natriumacetat in verdünnterer Lösung. Es findet hier keine Einwirkung auf das Natriumsalz Uran mehr statt.

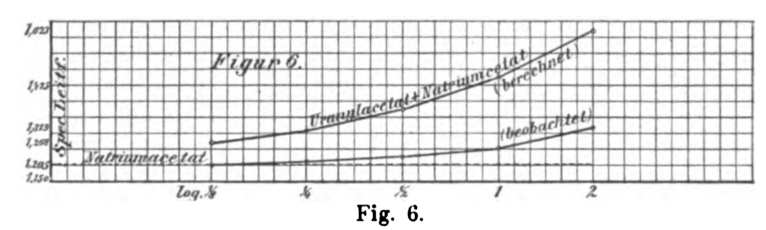


Fig. 6.

Vom weinsauren Uranylnatriumsalz ist in der Litteratur nichts bekannt.

Fig. 7 (Tabelle 26 (58)) zeigt uns dagegen recht augenscheinlich, dass beim Vermischen von Uranylchlorid und Chlornatrium nichts derartiges in der Lösung passiert, dass sich die Leitfähigkeiten also völlig additiv verhalten, indem die berechneten mit den beobachteten Werten

[1]) C. Rammelsberg, Wied. Ann. (N. F.) 24, 293; Cl. Zimmermann, Lieb. Ann. 232, 313.

völlig übereinstimmen, und dass infolgedessen auch das Natriumsalz nicht verändert wird.

Dasselbe gilt von Fig. 8 (Tabelle 25 (57)) von Uranylsulfat mit seinem Natriumsalz. Hier mag noch eine teilweise Zurückdrängung der Dissociation ins Spiel kommen. Auch hier stimmen die aus den Leitfähigkeiten erhaltenen Resultate mit den folgenden Überführungsversuchen überein.

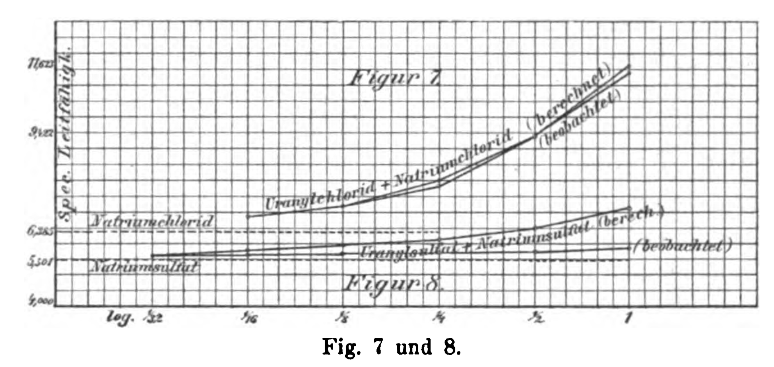


Fig. 7 und 8.

b) Qualitative Überführungsversuche.

Eine einigermassen sichere Entscheidung darüber, dass das oben Gesagte richtig ist, dass also komplexe Uranylanionen vorliegen, kann durch die Überführungsversuche getroffen werden.

Besteht also z. B. Uranylnatriumoxalat als Doppelsalz in Form seiner Einzelbestandteile als $UO_2C_2O_4$ und $Na_2C_2O_4$ in Lösung, so muss nach der Elektrolyse sowohl das Natrium, als auch das Uran zur Kathode und die Oxalsäure zur Anode gewandert sein. Die Menge des Urans muss mithin an der Kathode zugenommen haben oder wenigstens gleich geblieben sein, vorausgesetzt, dass $UO_2C_2O_4$ kein Elektrolyt ist.

Haben wir aber das komplexe Salz $Na_2UO_2(C_2O_4)_2$ vor uns und wandert das Uran zur Anode, während an der Kathode eine Abnahme des Urangehaltes stattfindet, so kann nur das Natriumsalz einer komplexen Uranyloxalsäure $H_2UO_2(C_2O_4)_2$ vorliegen.

Thatsächlich beweisen die Überführungsversuche, dass kein Doppelsalz, sondern eine komplexe Verbindung vorliegt.

In gleicher Weise erweisen sich Uranylacetat (konz.), Uranyltartrat, -propionat, -citrat mit den entsprechenden Natriumsalzen als komplexe Verbindungen.

Die Versuche wurden in einem 20 cm hohen und $2^1/_2$ cm weiten U-Rohr ausgeführt, in dessen offene Schenkel zwei Platinelektroden

tauchten. Unten stand das U-Rohr mit einem nach hinten umgebogenen und dann aufwärts geführten Heberrohr mittels eines Glashahnes in Verbindung[1]). Durch diese Einrichtung wird ein Überschichten der zu elektrolysierenden Flüssigkeit mit Säure u. s. w. ermöglicht. Vor Beginn des Versuches bringt man die entsprechende Säure des zu untersuchenden Salzes in das U-Rohr. Hierauf giesst man das zu untersuchende Salz, resp. Gemisch in das Trichterrohr. Es werden durch vorsichtiges Einlaufen zwei scharfe Trennungsflächen gebildet. Es war nur in einigen Fällen, nämlich bei sehr verdünnten Uranylsalzlösungen, nötig, dieselben durch Harnstoff spezifisch schwerer zu machen. An der Wanderung der Trennungsstellen konnte man sehen, ob das Uran als Kation oder Anion in der Lösung vorhanden war.

Eine andere sichere Versuchsanordnung bestand darin, dass zwei 5 cm lange und 2 cm weite abgeschliffene Reagenzröhren, die am unteren Ende mit Pergamentpapier verbunden waren, in den oberen Teil des U-Rohres hineinhingen. In den genannten beiden Röhren befanden sich die Elektroden und die Säure des zu untersuchenden Salzes. Die Höhe der Flüssigkeitssäule war die gleiche wie im U-Rohr.

Die Elektrolyse wurde nun bei den Versuchen mit einer Stromstärke von 0·02 bis 0·12 Ampère bei 110 Volt Spannung begonnen und ein bis zwei Stunden in Gang gesetzt. Nach Beendigung des Versuches wurden beide Reagenzgläser herausgenommen und ihr Inhalt durch Fällen mit Ammoniak in der Siedehitze auf Uran untersucht.

Um ganz sicher zu gehen, führte ich erst die Überführungsversuche mittels der einzelnen Uranylsalze allein aus. Ich untersuchte das Uranylsalz der Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Essig-, Propion-, Glykol-, Milch-, Oxal-, Wein-, Citronen- und schliesslich Salicylsäure.

Bei allen genannten Salzen, also ohne Gegenwart der Natriumsalze, wanderte das Uran an die Kathode und wurde dort als das gelbe Uranylhydroxyd oder als das violette Uranyloxydul-oxydhydrat abgeschieden.

Mischte ich dagegen diese Uranylsalze mit den entsprechenden Natriumsalzen, so ergaben sich manche interessante Erscheinungen, wie aus der beistehenden Tabelle zu ersehen ist.

Vorausschicken möchte ich noch, dass jeder Versuch mindestens zweimal ausgeführt wurde.

---

[1]) Nernst, Zeitschrift für Elektrochemie **3**, 309.

Tabelle 27 (59).

1.	Uranylnitrat	+	Natriumnitrat		Uran wandert zur	Kathode
2.	„ chlorid	+	„ chlorid		„ „ „	„
3.	„ sulfat	+	„ sulfat		„ „ „	„
4.	„ acetat	+	„ acetat	(beide konzentr.)	„ „ „	Anode
5.	„ acetat	+	„ acetat	(beide verdünnt)	„ „ „	Kathode
6.	„ propionat	+	„ propionat		„ „ „	Anode
7.	„ glykolat	+	„ glykolat		„ „ „	Kathode
8.	„ laktat	+	„ laktat		„ „ „	„
9.	„ oxalat	+	„ oxalat		„ „ „	Anode
10.	„ tartrat	+	„ tartrat		„ „ „	„
11.	„ citrat	+	„ citrat		„ „ „	„
12.	„ salicylat	+	„ salicylat		„ „ „	Kathode (zum grössten Teil).

Im Gegensatz zu den reinen Uranylsalzlösungen, in welchen das Uran zur Kathode wandert, geht hier also bei Zusatz der Natriumsalze in den Fällen Nr. 4, 6, 9, 10, 11 und teilweise 12 das Uran zur Anode.

Zum grössten Teil stimmen also die qualitativen Überführungsversuche mit den aus den Leitfähigkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen erhaltenen Resultaten darin überein, dass das Uran komplexe Anionen mit organischen Säuren bildet.

Es bildet mithin das Uranylacetat, d. h. nur in konzentrierten Lösungen, ferner Uranylpropionat, -oxalat, -tartrat, -citrat und teilweise das Uranylsalicylat mit den entsprechenden Natriumsalzen komplexe Anionen.

Nicht ausgeschlossen ist, dass sich das Uran in den Fällen Nr. 7 und 8, also beim glykolsauren und milchsauren Uranyl an der Anode als komplexes Ion abscheiden würde, wenn die Lösungen konzentrierter gewesen wären, wobei sich das Gleichgewicht zwischen den Zerfallprodukten des komplexen Salzes und diesem mehr zu Gunsten des letzteren verschieben kann[1]).

Nach Ostwald[2]) besteht nun ein Unterschied zwischen komplexen Verbindungen und Doppelsalzen darin, dass erstere in Lösung grösstenteils unzerlegt bleiben, während letztere zerlegt werden.

Ausserdem giebt es aber zwischen diesen beiden äussersten Fällen noch Zwischenstufen, in denen ein komplexes Salz in der Lösung, wenn auch nur in geringem Masse, in seine einzelnen Bestandteile gespalten

[1]) Morgan, Diese Zeitschr. **17**, 513.

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 596.

sein kann, und in denen sich dann auch die Ionenreaktionen ihrer Bestandteile geltend machen.

Komplexe Molekeln können also in Lösung dissociiert sein, wie aus den Hittorfschen[1]) Untersuchungen zuerst hervorgeht, und wie es Kistiakowsky[2]) in seiner Arbeit: „Über die wässerigen Lösungen von Doppelsalzen", klar legt. Die komplexen Ionen zerfallen in verdünnter Lösung in einfache, und man erhält infolgedessen normale Überführungserscheinungen.

So kann man auch hier beim Natriumuranylacetat in verdünnter Lösung und ebenso beim Natriumuranylglykolat und -laktat annehmen, dass ein Zerfall der molekularen Komplexe stattgefunden hat.

Einen anderen Beweis, dass das Uranyl als komplexes Anion in Verbindung mit den Natriumsalzen zugegen ist, haben die folgenden Löslichkeitsbestimmungen des Uranyloxalates ergeben.

c) Löslichkeitsbestimmungen.

Nernst[3]) hat in einer Abhandlung aus den Gesetzen der Massenwirkung mit Rücksicht auf die Dissociationstheorie bewiesen, dass die Löslichkeit eines Elektrolytes durch Zusatz eines anderen mit einem gleichen Ion geringer wird.

Wird also zu einer gesättigten Lösung eines Salzes ein anderes mit einem gemeinsamen Ion hinzugefügt, so muss die Menge des anderen Ions abnehmen, da die Menge des einen Ions zugenommen hat, und das Produkt der aktiven Massen beider Ionen nicht geändert werden darf (Nernstsches Löslichkeitsprodukt). Die Löslichkeit des Körpers wird hier also vermindert.

Wenden wir dies oben erwähnte auf unseren Fall an, so muss bei Zusatz von Natriumoxalat zu einer gesättigten Uranyloxalatlösung die Löslichkeit des letzteren abnehmen, da die zugesetzte Substanz eine neue Menge C_2O_4-Ionen in die Lösung hineingebracht hat. Thatsächlich findet aber in unserem Falle das Gegenteil statt, die Löslichkeit des Uranyloxalates nimmt nämlich zu.

Es giebt nun aber eine nicht unbeträchtliche Anzahl der Theorie scheinbar widersprechender Fälle, in denen eine Erhöhung der Löslichkeit statt der erwarteten Abnahme eintritt. Le Blanc[4]) und Noyes haben diese scheinbaren Ausnahmen, z. B. dass Kaliumnitrat und Bleinitrat die Löslichkeit gegenseitig erhöhen, auf Bildung von Molekülkomplexen dieser Salze zu deuten versucht.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 372. [4]) Diese Zeitschr. **6**, 385.



Ein analoger Fall bietet sich uns hier beim Uranyloxalat und Natriumoxalat dar. Auch hier wird nach meinem Befunde die Löslichkeit durch Gegenwart eines gemeinsamen Ions vermehrt. Dies beweist also, dass sich das Uranyloxalat mit dem Natriumoxalat zu einem komplexen Ion vereinigt.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in einem Thermostat von Ostwaldscher Konstruktion bei 25° ausgeführt. Die Kolben von gelbem Glase, in denen sich die Lösungen mit einem grossen Überschuss des festen, feinzerriebenen Uranyloxalates befanden, wurden mehrere Tage mit Hilfe eines kleinen Elektromotors geschüttelt.

Durch wiederholte Analysen überzeugte ich mich davon, dass der Gleichgewichtszustand erreicht war, dass also nichts mehr in Lösung ging.

Das Uranyloxalat stellte ich mir nach der von Peligot[1]) angegebenen Art dar, nämlich durch Fällen einer konzentrierten Lösung von Uranylnitrat mittels einer gesättigten Oxalsäurelösung. Das erhaltene krystallinische Pulver wurde auf dem Filter ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Es stellt ein gelbes Pulver von dem Aussehen der Schwefelblume dar. Die Analyse ergab mir das Salz von der Zusammensetzung: $UO_2C_2O_4 + 3H_2O$, wie schon Peligot und Ebelmen gefunden hatten.

Uranyloxalat ist ziemlich schwer löslich. In 100 g reinem Wasser lösen sich

$$\left.\begin{matrix}0{\cdot}7403\\0{\cdot}7399\end{matrix}\right\}\ 0{\cdot}7401\,\text{g}\ UO_2C_2O_4 + 3H_2O.$$

Füge ich zu einer Natriumoxalatlösung festes Uranyloxalat hinzu, so steigt die Löslichkeit des letzteren. Sie nahm zu in $^1/_{20}$ Natriumoxalat (0·6706 pro 100 ccm):

$$\text{um } 2{\cdot}0125\,\text{g pro } 100\,\text{ccm, d. h. um } \frac{UO_2C_2O_4 + 3H_2O}{20{\cdot}54},$$

in $^1/_{40}$ Natriumoxalat (0·3353 pro 100 ccm):

$$\text{um } 0{\cdot}9867\,\text{g pro } 100\,\text{ccm, d. h. um } \frac{UO_2C_2O_4 + 3H_2O}{41{\cdot}89},$$

in $^1/_{60}$ Natriumoxalat (0·2235 pro 100 ccm):

$$\text{um } 0{\cdot}6059\,\text{g pro } 100\,\text{ccm, d. h. um } \frac{UO_2C_2O_4 + 3H_2O}{68{\cdot}23}.$$

In der letzten Reihe steht der Zuwachs des in Lösung gegangenen Uranyloxalates in g-Molekeln ausgedrückt.

Es scheinen sich also äquimolekulare Mengen des Uranylsalzes im Natriumoxalat aufzulösen; wenigstens ist die Übereinstimmung der

[1]) Lieb. Ann. 43, 275.

Konzentrationen bei $^1/_{20}$- und $^1/_{40}$-Lösung gut ($^1/_{20.54}$, resp. $^1/_{41.89}$). Dass bei $^1/_{60}$-molekularem Natriumoxalat sich nicht ganz dieselbe Menge Uranyloxalat gelöst hat, kann man dadurch erklären, dass der gebildete Ionenkomplex (wie schon vorher gezeigt wurde) in verdünnten Lösungen anfängt wieder in seine einzelnen Komponenten zu zerfallen.

Verdünnungswärmen, spezifische Wärmen der Lösungen einiger Uranylsalze und einiger Uranylnatriumsalze.

d. Wärmetönungen bei Bildung von komplexen Uranylsalzen.

Richten wir schliesslich unser Augenmerk auf einige Messungen der Wärmetönungen.

Beim Mischen zweier neutraler Salzlösungen wird nach dem Hessschen Gesetz der Thermoneutralität in den Lösungen weder Wärme entwickelt, noch verbraucht, d. h. es geschieht nichts, die Ionen erleiden keine Zustandsänderung bei der Reaktion[1]).

Finden wir umgekehrt, dass bei Lösungen, welche als thermoneutral vermutet wurden, dennoch eine Wärmetönung auftritt, so kann man daraus schliessen, dass irgend etwas in der Lösung vor sich geht, und zwar sind dann die Ionen beider Elektrolyte entweder zu einem nicht elektrischen Moleküle zusammengetreten. oder sie haben einen neuen Ionenkomplex gebildet.

Es war also auch hier zu erwarten, dass infolge der schon mit den obigen Methoden erwiesenen Bildung von komplexen Ionen eine Abweichung vom Hessschen Satze sich geltend machen würde.

Zum Zwecke der Untersuchungen mischte ich daher ziemlich konzentrierte Lösungen ($^1/_2$ äquiv.) von Uranylnitrat mit Natriumacetat, desgleichen mit Natriumtartrat, sowie mit Natriumchlorid. Das Natriumoxalat konnte ich erst als $^1/_4$ äquiv. Lösung mit $^1/_4$ äquiv. Uranylnitrat mischen, da in den konzentrierteren Lösungen binnen kurzer Zeit sich ein Niederschlag bildete. Ich bestimmte nun die Wärmetönungen dieser genannten Gemische, sowie die Verdünnungswärmen der einzelnen Salzlösungen, um letztere bei der genauen Berechnung in Abzug zu bringen. Betreffs der Ausführung der Versuche möchte ich mich nur kurz fassen und auf die Einzelheiten teils auf Berthelots Ausführungen thermochemischer Messungen, teils auf Ostwalds Hand- und Hilfsbuch hinweisen.

Auf dieselbe Weise ermittelte ich die Verdünnungswärmen der einzelnen Salzlösungen. Nur wurde hierbei zur Salzlösung im Kalorimeter-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2, 202.



gefäss eine gleiche Menge Wasser (200 ccm) hinzugefügt. So ergaben sich folgende Verdünnungswärmen: Tabelle 28 (60).

Tabelle 28 (60).

Temp. des H_2O	Temp. des *Na*-Salzes	Mischungstemp.	Beob.	Diff.	cal.
200 ccm 1/2 Natriumacetat + 200 ccm H_2O:					
19·505°	19·000°	19·258°	19·280°	+ 0·022°	+ 9 cal.
200 ccm 1/2 äquiv. Natriumtartrat + 200 ccm H_2O:					
16·990°	16·685°	16·840°	16·760°	— 0·080₀	— 32 cal.
200 ccm 1/2 Natriumchlorid + 200 ccm H_2O:					
17·315°	16·985°	17·152°	17·058°	— 0·096°	— 38 cal.
200 ccm 1/4 äquiv. Natriumoxalat + 200 ccm H_2O:					
17·520°	17·485°	17·502°	17·460°	— 0·042°	— 17 cal.
200 ccm 1/2 äquiv. Uranylnitrat + 200 ccm H_2O:					
19·490°	19·200°	19·360°	19·350°	— 0·010°	— 4 cal.
200 ccm 1/4 äquiv. Uranylnitrat + 200 ccm H_2O:					
15·850°	15·385°	15·632°	15·605°	— 0·027°	— 11 cal.

Zur genauen Berechnung der Wärmetönungen konnte ich mich jedoch nicht, wie es meistens geschieht, mit den annähernden spezifischen Wärmen der Lösungen begnügen, weil ich mit stark konzentrierten Lösungen arbeitete. Ich bestimmte deshalb letztere sowohl von den Uranylsalzlösungen, als auch von den Gemischen der Natriumsalze mit den Uranylsalzen.

Ich bediente mich hierbei der Mischungsmethode (siehe meine Dissertation).

In den folgenden Tabellen 29 (61) und 30 (62) sind nun die gefundenen spezifischen Wärmen angegeben.

Tabelle 29 (61).

	Gefunden:	Berechnet nach: Thomsen:	Berechnet nach: Berthelot:
1/2 Uranylnitrat (äquiv.)	0·893 0·890	0·908	0·926
1/4 Uranylnitrat (äquiv.)	0·957 0·956	0·952	0·965
1/2 Uranylnitrat (äquiv.) + 1/2 Natriumacetat:	0·951 0·949	0·933	0·956
1/2 Uranylnitrat (äquiv.) + 1/2 Natriumtartrat (äquiv.):	0·920 0·925	0·929	0·951
1/2 Uranylnitrat (äquiv.) + 1/2 Natriumchlorid:	0·940 0·942	0·939	0·953
1/4 Uranylnitrat (äquiv.) + 1/4 Natriumoxalat (äquiv.):	0·963 0·960	0·967	0·976

Diese spezifischen Wärmen sind zum Vergleich mit den gefundenen Werten auch nach Thomsens und nach Berthelots Rechenweise ausgeführt. Nach Berthelots Rechenweise wird die Wärmekapazität der Lösung gleich der eines gleichen Volums Wasser gesetzt. Rechnet man nach Thomsens Weise um, wobei die Wärmekapazität der Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers gesetzt wird, so erhält man befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Zahlen. Die Umrechnung nach Berthelot ergiebt einige grössere Abweichungen.

Mit Hilfe dieser spezifischen Wärmen konnte ich nun die Wärmetönung der Gemische berechnen.

Tabelle 30 (62).

$^1/_2[UO_2(NO_3)_2]^1/_2$ + $^1/_2$ Natriumacetat:					
Natriumacetat	**Uranylnitrat**	Mischungstemp.	Beobachtet	Diff.	cal.
18·090°	17·490°	17·742°	17·240°	— 0·502°	— 198 cal.
17·770°	17·555°	17·610°	17·120°	— 0·500°	— 198 cal.
$^1/_2[UO_2(NO_3)_2]^1/_2$ + $^1/_2$ Natriumtartrat:					
Natriumtartrat	**Uranylnitrat**				
17·300°	16·990°	17·616°	16·790°	— 0·826°	— 328 cal.
17·370°	17·390°	17·845°	17·025°	— 0·820°	— 326 cal.
$^1/_4[UO_2(NO_3)_2]^1/_2$ + $^1/_4$ Natriumoxalat:					
Natriumoxalat	**Uranylnitrat**				
17·656°	17·460°	17·479°	17·530°	+ 0·051°	+ 20 cal.
17·370°	17·505°	17·342°	17·400°	+ 0·058°	+ 23 cal.
$^1/_2[UO_2(NO_3)_2]^1/_2$ + $^1/_2$ Natriumchlorid:					
Natriumchlorid	**Uranylnitrat**				
17·760°	17·395°	17·711°	17·538°	— 0·173°	— 70 cal.
17·010°	16·900°	17·075°	16·900°	— 0·175°	— 70 cal.

Zieht man von den erhaltenen Wärmetönungen der Gemische die Verdünnungswärme der einzelnen Salze ab, so erhält man für:

Uranylnitrat + Natriumacetat		— 198 cal.
$^1/_2$ Uranylnitrat äquiv.	+ H_2O	— 4 „
$^1/_2$ Natriumacetat	+ H_2O	+ 9 „
		— 203 cal.
Uranylnitrat + Natriumtartrat		— 327 cal.
$^1/_2$ Uranylnitrat äquiv.	+ H_2O	— 4 „
$^1/_2$ Natriumtartrat äquiv.	+ H_2O	— 32 „
		— 291 cal.
Uranylnitrat + Natriumoxalat		+ 22 cal.
$^1/_4$ Uranylnitrat äquiv.	+ H_2O	— 11 „
$^1/_4$ Natriumoxalat äquiv.	+ H_2O	— 17 „
		+ 50 cal.

Uranylnitrat + Natriumchlorid		— 70 cal.
1/2 Uranylnitrat	+ H_2O	— 4 „
1/2 Natriumchlorid	+ H_2O	— 38 „
		— 28 cal.

Das allgemeine Ergebnis dieser Messungen ist nun: Beim Mischen des Uranylnitrates mit den meisten obigen Natriumsalzen der organischen Säuren findet endotherme Reaktion statt, d. h. es wird Wärme absorbiert. Das Uranylnitrat mit Natriumoxalat gemischt, zeigt im Gegensatze zu den übrigen Messungen eine exotherme Reaktion.

Schlussfolgerungen.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit sei zum Schluss noch einmal kurz zusammengefasst:

Von einer Reihe von Uranylsalzen mit einbasischen, zweibasischen und dreibasischen Säuren wurden die Leitfähigkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen gemessen. Hieraus ergiebt sich, dass die Uranylsalze mit einbasischen Säuren konstitutive Eigenschaften aufweisen, und dass ihre Leitfähigkeiten parallel mit den Affinitätsgrössen der einbasischen Säuren gehen.

Die Uranylsalze selbst zeigen fast ausnahmslos, dass sie hydrolytisch gespalten sind.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $^1/_2\, UO_2$ beträgt im Mittel **56** bei 25°,

Aus den erhaltenen Resultaten bei Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung und der Wärmetönung lässt sich auf ein Verschwinden von Ionen bei der Mischung von Uranylsalzlösungen und Lösungen von fettsauren Natriumsalzen schliessen.

Dies rührt von der Bildung komplexer Ionen her, die mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit, von qualitativen Überführungsversuchen und Löslichkeitsbestimmungen nachgewiesen wurden. Hierbei zeigte sich, dass das Uranylacetat, -oxalat, -tartrat, -citrat und voraussichtlich auch die anderen fettsauren Uranylsalze mit den entsprechenden Natriumsalzen aller Wahrscheinlichkeit nach die Natriumsalze der komplexen Uranylessigsäure, -oxalsäure, -weinsäure, -citronensäure etc. bilden.

So hat z. B. das Natriumsalz der komplexen Uranyloxalsäure die Zusammensetzung: $Na_2UO_2(C_2O_4)_2$, wie durch Löslichkeitsbestimmungen ermittelt wurde, da sich äquimolekulare Mengen des Uranylsalzes mit dem Natriumsalz auflösen.



Aus den Wärmetönungen geht hervor, dass beim Vermischen von Uranylnitrat mit den Natriumsalzen der organischen Säuren eine mehr oder weniger starke endotherme Reaktion stattfindet.

Uranylnitrat mit Natriumoxalat gemischt, giebt eine exotherme Reaktion.

Es sei mir gestattet, auch hier meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, sowie Herrn Dr. G. Bredig für die dankenswerten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Februar 1899.

Das dielektrische Verhalten einer krystallinischen Flüssigkeit.

Von

R. Abegg und **W. Seitz.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Soweit Messungen der Dielektrizitätskonstante (D. K.) von Stoffen im festen und flüssigen Zustande vorliegen, insbesondere nach den Messungen von Drude[1]) und von uns selbst[2]), ist zwischen den beiden Aggregatzuständen ein sehr erheblicher Sprung der D. K., und zwar stets in dem Sinne konstatiert worden, dass die D. K. der festen Form die geringere ist.

Ob die Änderung des spezifischen Volums beim Übergang der Aggregatzustände im einen oder anderen Sinne erfolgt, ist dabei anscheinend einflusslos — übrigens entgegen dem, was bei Gültigkeit der Clausius-Mossottischen Formel für das elektrische Brechungsvermögen in Analogie mit dem optischen zu erwarten wäre.

Zur Beurteilung über die Natur der Zustandsänderung krystallinischer Flüssigkeiten beim Festwerden, Trüb- und Klarflüssigwerden, erschien uns die Untersuchung der D. K. dieser drei Zustände von Interesse, die sich mit Hilfe der wohlbekannten Nernstschen Methode leicht ausführen liess. Als Kondensator diente das von uns zur Messung der Alkohole benutzte und l. c. beschriebene Modell.

Das Material für die Messungen, das *p*-Azoxyanisol, verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Schenck.

Die nachfolgende Tabelle und Kurve stellt die Ergebnisse einer bei sinkender Temperatur angestellten Messungsreihe dar; die Temperaturen *T* sind die am Thermometer im Paraffinbade abgelesenen, also nicht genau, und zwar niedriger als die im Inneren des *p*-Azoxyanisol-Kondensators herrschenden, was jedoch für den vorliegenden Zweck unwesentlich ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 308 (1897).

[2]) Abegg, Wied. Ann. **62**, 257 (1897); **65**, 229 (1898). — Abegg und Seitz, Diese Zeitschr. **29**, 242 (1899).

T	D. K.	
150 °	4·0	homogen, flüssig
145	4·0	„
140	4·1	„
135	4·1	„
130	4·1	trüb, flüssig
129	4·1	„
127	4·1	„
125	4·2	„
120	4·2	„
115	4·2	„
110	4·3	„
105	4·3	„
100	4·3	„
95	4·3	fest
90	3·8	„
85	2·5	„
80	2·3	„
50	2·3	„

Wie man sieht, bewirkt der Übergang (+ 134 °) von homogener zu krystallinischer Flüssigkeit keine irgendwie merkliche Diskontinuität im Gange der D. K., welche analog dem negativen Temperaturkoëffizienten aller Flüssigkeiten mit sinkender Temperatur stetig zunimmt. Im Moment des beginnenden Erstarrens (+ 95 °) der krystallinischen Flüssigkeit wird die Substanz plötzlich dielektrisch anhomogen, was sich in einer deutlichen Verschlechterung des Telephon-Minimums bemerklich macht. Nach vollendetem Erstarren ist das Minimum wieder scharf, und die D. K. hat einen, wie man sieht, erheblich geringeren Wert sprungweise fallend angenommen.

Dies dielektrische Verhalten lässt mit Bezug auf den krystallinisch-flüssigen Zustand kaum einen Zweifel an der Richtigkeit der von Herrn Schenck begründeten und vertretenen Auffassung zu.

Wäre nämlich — entgegen dieser Auffassung — der trübflüssige Zustand durch eine Ausscheidung fester Substanz bedingt, so müssten offenbar die das Anhomogenwerden charakterisierenden Erscheinungen eines Fallens der D. K. und Verwaschenheit des Minimums bereits gleich unterhalb 134° eintreten, wo jedoch nichts derart zu bemerken ist.

Dass beim Übergang des homogenen in den krystallinisch-flüssigen Zustand gar keine Diskontinuität vorhanden sein sollte, ist unwahrscheinlich. Dieselbe dürfte sich bei genügender Verfeinerung der Messungen sicherlich nachweisen lassen; dass die Verschiedenheit der beiden Flüssigkeiten aber gering sein muss, lässt sich schon aus der Kleinheit der von Schenck gemessenen Umwandlungswärme schliessen. Und eine dielektrischen Anhomogenie macht sich, wie Loewe[1]) gezeigt hat, erst bei grösseren Unterschieden der D. K. fühlbar.

Aus dem anscheinenden Fehlen einer Diskontinuität der D. K. zwischen den beiden Flüssigkeiten lässt sich also bei der hier angewandten Genauigkeit der Messungen kein Einwand gegen die Schencksche Auffassung ableiten.

[1]) Wied. Ann. **66**, 582 (1898).

Göttingen, im März 1899.
Aus dem Institut für physikalische Chemie.

Antwort an Herrn Anton Scheye.

Von

P. S. Wedell-Wedellsborg.

Aus der Maxwellschen Elektrizitätslehre folgt der Satz: Ein stationärer Strom erzeugt in seiner Umgebung zwei Kraftfelder, ein magnetisches und ein elektrisches; das erste wird durch die Stromstärke, das letzte durch die elektromotorische Kraft bestimmt — und der Strom ruft an der Leiteroberfläche keine statische Ladung hervor (vergl. z. B. J. J. Thomson: Recent Researches in Electricity and Magnetism p. 36). Aus diesem Satze habe ich (diese Zeitschrift **24**, 367) eine in Praxis nicht bekannte Art von Induktionserscheinungen abgeleitet. Herr Anton Scheye hat dazu bemerkt (diese Zeitschrift **26**, 158), dass das elektrische Feld eines Stromes im allgemeinen zu schwach ist, um gemessen zu werden. Hierzu kann ich antworten, dass man beliebig viele elektrische Stromfelder superponieren und dadurch die Wirkung beliebig steigern könnte, wenn obiger Satz richtig wäre. J. J. Thomson schreibt an der zitierten Stelle, dass ein stationärer Strom durch einen langen cylindrischen Leiter von endlichem Querschnitt fliessen kann, ohne eine oberflächliche Ladung hervorzurufen: über den Querschnitt ist nichts vorausgesetzt, als dass er endlich ist; wir können annehmen, dass er aus zwei gleichen Hälften bestehe; es ist also nach J. J. Thomson möglich, dass zwei gleiche parallele Drähte, von gleichen Strömen durchflossen, ein elektrostatisches Feld hervorrufen, dessen Potentialgefälle ausserhalb und innerhalb der Leiter gleich gross und gleich gerichtet ist, während keine oberflächlichen Ladungen sich an den Leitern befinden: nun können wir aber auch diese Ströme als voneinander unabhängig betrachten: ihre Stromfelder müssen sich superponieren, die elektrischen so gut wie die magnetischen. Dass die magnetischen Stromfelder sich superponieren, unterliegt keinem Zweifel — was wird aber

geschehen, wenn die elektrischen Stromfelder sich superponieren, ohne oberflächliche Ladungen an den beiden Drähten hervorzurufen? Die Feldintensitäten sowohl innerhalb wie ausserhalb der Leiteroberflächen werden sich einfach addieren, — also würde auch die Stromstärke in jedem Draht grösser sein, als wenn der andere Draht nicht da wäre —, was gegen die Erfahrung streitet.

Die Maxwellsche Lehre von den Feldern elektrischer Ströme führt überall zu Widersprüchen: Herrn Scheye selbst geht es nicht besser, denn er schreibt (loc. cit.): „Um die Behauptung, dass die Maxwellschen Gleichungen mit den beobachteten Induktionserscheinungen nicht vereinbar sind, wirklich zu beweisen, müsste man den Ausdruck für die elektrische Energie so umformen, dass die Abhängigkeit von den Stromstärken in Evidenz tritt." Eine solche Umformung kann aber nach der Maxwellschen Theorie nicht möglich sein, was man am besten einsieht, wenn man den Fall eines stationären Stromes betrachtet: Nach Maxwell giebt es zwei und nur zwei Arten von Kraftfeldern elektrischer Ströme, nämlich magnetische und elektrische; die letzten nennt man oft elektrostatisch, wenn sie konstant sind; die ersten nennt man mitunter elektrokinetisch, wenn sie variabel sind — aber beide wirken elektrokinetisch, wenn sie variabel sind, und nur dann. Die elektrische Feldenergie eines stationären Stromes ist in jedem Punkte im Inneren und ausserhalb des Leiters durch Potentialgefälle und Dielektrizitätskoëffizient völlig bestimmt — die Stromstärke kann sich mit Temperatur und Leitungswiderstand ändern, ohne dass die elektrische Feldenergie dadurch anders ausfällt — die proponierte Umformung ist also nicht einmal im Falle stationärer Ströme möglich — man müsste denn die Funktionalbeziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante, Temperatur und Widerstand kennen.

Herr Scheye hebt als einen Vorzug der Maxwellschen Theorie gegenüber der älteren hervor, dass sie eine zeitliche Fortpflanzung der elektromagnetischen Störungen fordert. Wenn man aber auch die unitarische Hypothese für zweckmässig hält, braucht man doch deshalb nicht zu glauben, dass irgend etwas sich unendlich schnell fortpflanzt. Schon Faraday stellte ja die Hypothese auf, dass die elektrischen Impulse sich durch den Raum mit der Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen. Die Hypothese, dass das Licht aus elektromagnetischen Wellen besteht, gehört auch Faraday und nicht Maxwell (Faradays Researches in Chemistry and Physics p. 366—374. „Thoughts on Ray-vibrations" — auch Phil. Mag. **28**, 345. 1846). Die Ätherauffassung Maxwells war übrigens im voraus von Faraday verworfen, nämlich in der zitierten

Abhandlung, wo er beweist, dass es unlogisch ist, zwei verschiedene und doch qualitativ ähnliche Stoffe Äther und Materie anzunehmen, wie es Maxwell thut, indem er annimmt, dass der Äther sich unabhängig vom Stoff bewegen kann. Faraday fordert aber hier mit unumstösslicher Logik, dass man den Äther nur als Superposition der Kraftfelder der Atome auffassen darf: die Sonne „penetrates all space", und ihr ganzes Kraftfeld bewegt sich mit ihr zugleich. — Nach Faradays Ätherauffassung bewegt sich also die Lichtwelle mit der Lichtquelle, sich gleichzeitig in deren Felde fortpflanzend, was jedenfalls besser mit den Aberrationserscheinungen stimmt, als die Maxwellsche Theorie, von welcher auch Sutherland[1]) neulich geäussert hat, dass sie von den neu entdeckten Aberrationsphänomenen stark bedroht ist. Die Experimente von Lodge, Zehnder[2]), Michelson und Morley[3]), Henderson und Henry[4]) u. a. beweisen hinlänglich, dass man sich in der Aberrationstheorie nicht mehr mit der Hypothese helfen kann, dass der Äther vom Stoffe mitgeschleppt wird — dagegen werden alle jene Experimente durch die Faradaysche Theorie erklärt, nach welcher jeder Körper nur seinen eigenen „Äther" d. h. sein eigenes Kraftfeld mitschleppt[5]).

Die Hypothese Ostwalds, dass die Sonne gegen den leeren Raum keine Energie ausstrahlt, scheint mir auch mit der Faradayschen Ätherauffassung vereinbar: wenn man sich nämlich die Kraftlinien so beschaffen denkt, dass sie nie im leeren Raum endigen, dann wird die Sonne nur solchen Kraftlinien entlang, die zu kälteren Körpern führen, Energie durch Strahlung verlieren: Faraday stellt nämlich loc. cit. die Forderung auf, Gravitation und Elektrizität als Phänomene gleichen Ursprungs zu erklären, und dementsprechend nimmt er an, dass das Licht gleichzeitig als elektrische Schwingungen und als Lateralvibrationen in den Gravitationskraftlinien erklärt werden kann, was mit der Hypothese J. J. Thomsons[6]), dass Elektrizität immer mit Masse verbunden ist, übereinstimmt, denn nur dann können die Gravitationsfelder vibrieren, wenn die Masse zwischen den Atomen wechselt, was nach J. J. Thom-

---

[1]) Relative Motion of Earth and Ether: Phil. Mag. 1898, Jan., p. 23.

[2]) Wied. Ann. **55**, 65—81 (1895).

[3]) Phil. Mag. (5) **24**, 449.

[4]) Phil. Mag. (5) **44**.

[5]) Das Fizeausche Experiment mit fliessendem Wasser erklärt sich auch in diesem Sinne, wenn man mit Lorenz annimmt, dass Lichtbrechung als Resultat innerer molekularer Reflexionen aufzufassen ist (Phil. Mag. (4) **26** und **28**).

[6]) Phil. Mag. (5) **44**, 293—316; **46**, 528—545; **47**, 415—416.

son immer stattfindet, wenn die Atome leuchten, denn dann vibriert ihre elektrische Masse, also auch ihre chemische, weil jene immer mit dieser verbunden ist.

Wenn Herr Scheye mir die Ehre erweisen will, diese Diskussion fortzusetzen, dann habe ich noch einige andere Argumente, die ich gegen die Maxwellsche Theorie vorführen kann.

Ich will nur noch bemerken, dass neulich Lord Rayleigh auf einen inneren Widerspruch der Maxwellschen Theorie hingewiesen hat, und er fügt dazu die skeptische Bemerkung, dass er die Sache denjenigen überlässt, welche die elektrischen Gleichungen zu ihrem Spezialstudium gemacht haben (Note on the Pressure of Radiation etc.: Phil. Mag. **45**, 522. 1898).

Kopenhagen, Juni 1899.

Bemerkung über den Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen.

Von

R. A. Lehfeldt[1]).

Die Änderung, welche der Dampfdruck einer Flüssigkeit erleidet, wenn in dieser eine kleine Menge eines flüchtigen Stoffes aufgelöst wird, ist zuerst — auf Grund des Raoultschen Gesetzes für nichtflüchtige Stoffe — von Planck und später richtiger von Nernst berechnet worden; die erhaltene Formel, sowie ein Versuch zur Stütze derselben, sind in Ostwalds Lehrbuch (II, 2, 588) mitgeteilt. Aus den Dampfdruckmessungen, welche ich[2]) an einigen Gemengen organischer Flüssigkeiten ausgeführt habe, können weitere Beispiele entnommen werden. Diese Messungen wurden ursprünglich mit der Absicht unternommen, das Verhalten von Flüssigkeiten in nicht verdünnten Lösungen näher zu untersuchen, doch können in Grenzfällen die erhaltenen Resultate zur Prüfung der für verdünnte Lösungen gültigen Formel dienen.

Wenn wir dieselbe Bezeichnungsweise verwenden, wie in der eben erwähnten Veröffentlichung, so nennen wir bei einem Gemenge der zwei Flüssigkeiten A und B:

π_A und π_B die Dampfdrucke von A, resp. B,

p den Dampfdruck des Gemenges,

ζ das Verhältnis der Molenzahl von A zur Molenzahl von B in der Flüssigkeit,

η das Verhältnis der Molenzahl von A zur Molenzahl von B im Dampf.

Dann nimmt die von Nernst aufgestellte Beziehung folgende Gestalt an:

$$\frac{\pi_B - p}{\pi_B} = \zeta - \frac{p}{\pi_B}\eta,$$

speziell für den Fall, in welchem ζ klein ist, d. h. wo eine geringe Menge von A in B gelöst ist; π_B ist folglich der Dampfdruck des Lösungsmittels. Diese Gleichung kann zweckmässig in folgende Gestalt gebracht werden:

$$\frac{p}{\pi_B} = \frac{1-\zeta}{1-\eta}. \tag{1}$$

[1]) Der physikalischen Gesellschaft in London vorgelegt am 12. Mai 1899.

[2]) Phil. Mag. (5) 46, 46.

Wenn ζ und folglich η sehr klein sind, so erhält man:

$$\frac{p}{\pi_B} = 1 - \zeta + \eta,$$

in welcher Gestalt **Planck** zuerst die Beziehung aufstellte, welche aber weniger genau als die andere ist, sobald erhebliche Konzentrationen in Betracht kommen.

Der Ausdruck in der ersten Formel (1) ist so einfach, dass es sich lohnt, ihn in Worte zu fassen; er lautet dann:

„**Wenn eine flüchtige Substanz in einer Flüssigkeit aufgelöst wird, so ändert sich der Dampfdruck der Flüssigkeit im Verhältnis des Molenbruchs des Lösungsmittels in der Flüssigkeit zu dem betreffenden Molenbruch im Dampf.**“

Wenn der gelöste Stoff nicht flüchtig ist, so wird der letztere Bruch gleich der Einheit, und wir erhalten daher wieder die wohlbekannte Formel: $p/\pi_B = 1 - \zeta$.

Es lohnt sich vielleicht zu bemerken, dass der obige Ausdruck ein spezieller Fall der thermodynamischen Beziehungen für Flüssigkeitsgemenge ist, wie sie von **Duhem**, **Margules** und mir erhalten worden sind. Nehmen wir diese letzteren, so haben wir:

$$(\eta - \zeta)\frac{\partial \log \frac{\eta}{1-\eta}}{\partial \log \frac{\zeta}{1-\zeta}} = \frac{\zeta(1-\zeta}{p}\,\frac{\partial p}{\partial \zeta},$$

und folglich:

$$\frac{(\eta - \zeta)}{\eta(1-\eta)}\,\frac{\partial \eta}{\partial \zeta} = \frac{1}{p}\,\frac{\partial p}{\partial \zeta}.$$

Wenn wir diesen Ausdruck für ein kleines Gebiet von $\zeta = 0$ und folglich $p = \pi_B$ integrieren, so erhalten wir:

$$\frac{(\eta - \zeta)\eta}{\eta(1-\eta)} = \frac{p - \pi_B}{\pi_B},$$

oder:

$$\frac{p}{\pi_B}\eta - \zeta = \frac{p - \pi_B}{\pi_B},$$

d. h. die fragliche Formel.

Für den Fall einer verdünnten Lösung von B in A nimmt die Gleichung (1), wie leicht ersichtlich, die Gestalt an:

$$\frac{p}{\pi_A} = \frac{\zeta}{\eta}. \qquad (2)$$

Die Versuche wurden mit vier Serien von Gemengen ausgeführt, nämlich: Alkohol mit Benzol und Toluol, sowie Tetrachlorkohlenstoff mit Benzol und Toluol, so dass wir insgesamt acht Fälle von verdünn-

ten Lösungen haben, wenn wir die beiden Enden jeder Serie nehmen. Die zweite Gruppe der Flüssigkeiten, welche wegen ihres normalen Verhaltens gewählt wurden, giebt folgende Resultate:

	η	π Lösungsmittel	p	ζ (berechnet)	ζ (beobachtet)
CCl_4 in Toluol	0·181	93·0	105·4	0·072	0·073
Toluol in CCl_4	0·872	310·2	242·0	0·680	0·708
	(A = Tetrachlorkohlenstoff, B = Toluol).				
CCl_4 in Benzol	0·054	270·9	273·6	0·045	0·043
Benzol in CCl_4	0·835	310·2	306·5	0·825	0·830
	(A = Tetrachlorkohlenstoff, B = Benzol).				

Leider wurden keine genügend verdünnten Lösungen von Toluol in Kohlenstofftetrachlorid gemessen. Die oben angeführte Lösung enthielt (wie aus dem Werte von ζ ersichtlich ist) 29·2 % des gelösten Stoffes und, wie es scheint, ist hier bereits der Anwendbarkeitsbereich der Formel überschritten; im übrigen ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung gut.

Andererseits zeigen die Gemenge, welche Alkohol enthalten, Maxima des Dampfdruckes, und infolgedessen sind die Abweichungen von den Formeln für verdünnte Lösungen stärker ausgesprochen; die Gleichungen (1) und (2) sind nicht mehr anwendbar, sobald der Betrag des gelösten Stoffes nur wenige Prozente übersteigt. Die Zahlen sind folgende:

	η	π Lösungsmittel	p	ζ (berechnet)	ζ (beobachtet)
Alkohol in Benzol	0·281	270·9	350·4	0·070	0·088
Benzol in Alkohol	0·668	219·5	315·0	0·958	0·886
	(A = Alkohol, B = Benzol).				
Alkohol in Toluol	0·591	93·0	199·5	0·123	0·138
Toluol in Alkohol	0·902	219·5	233·5	0·959	0·946
	(A = Alkohol, B = Toluol).				
	Temperatur durchweg 50°.				

Die Menge der gelösten Substanz in der Flüssigkeit ist bei allen vier Alkoholgemengen kleiner als berechnet. Wie leicht zu zeigen ist, sind die Formeln (1) oder (2) in diesem Falle weniger genau, als im Falle normaler Flüssigkeiten. Man kann ein Gemenge von angenähert gleichen Teilen sowohl als eine Lösung von A in B, als auch wie eine Lösung von B in A ansehen; wenn dieser Fall dementsprechend auf zwei Arten berechnet werden sollte, so würden natürlich die Resultate wenig stimmen, weil die Lösung keineswegs verdünnt ist; während aber bei den normalen Flüssigkeiten die Nichtübereinstimmung der beiden Resultate gering ist, ist sie bei den Alkoholgemengen bedeutend.

Ueber Ionengeschwindigkeiten[1]).

Von

Orme Masson.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die allgemeine Theorie der elektrolytischen Leitung, welche die Gesetze von Faraday, Hittorf, Kohlrausch und Arrhenius umfasst, kann kurz durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C = A\frac{n}{\eta}(U+V) = A\frac{n}{\eta}\pi x(u+v).$$

Hier bedeutet:

C die Stromstärke,

A den Querschnitt des leitenden Mediums,

η das elektrochemische Äquivalent von Wasserstoff, d. h. $1/\eta$ die Ladung eines einwertigen Ions,

n die Anzahl einwertiger Äquivalente des Elektrolyten pro Volumeinheit der Lösung,

U die mittlere wirksame Geschwindigkeit der Kationen,

V desgleichen für die Anionen,

π die Änderung des Potentials pro Längeneinheit (dP/dl), im folgenden kurz mit Potentialgefälle bezeichnet,

x den Dissociationsgrad,

u die Geschwindigkeit, mit welcher die betreffenden Kationen wandern würden, wenn bei sonst gleichen Bedingungen die Dissociation vollständig wäre, und das Potentialgefälle den Wert 1 hätte,

v den entsprechenden Wert für die Anionen.

u und v sind im folgenden stets die spezifischen Geschwindigkeiten genannt.

Zum besseren Verständnis mag hier betont werden, dass x entweder als der Bruchteil aller gelösten Molekeln aufgefasst werden kann, welche in einem gegebenen Moment in Ionen zerfallen sind, oder (was dasselbe ist) als derjenige Bruchteil der gesammten Zeit, während wel-

[1]) Übersetzt von R. Luther.

cher im Mittel eine gegebene gelöste Molekel in Ionen zerfallen ist[1]). Die wirksamen Geschwindigkeiten U oder V und die thatsächlichen Geschwindigkeiten πu oder πv stehen mithin in einem ähnlichen Verhältnis zu einander, wie die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Eisenbahnzuges, inklusive der Aufenthaltszeit während eines ganzen Tages, zu der wirklichen mittleren Geschwindigkeit auf den Strecken zwischen den Stationen. Kurz, U ist $\pi x u$, und V ist $\pi x u$.

Die Werte von u und v sind nicht notwendig genau gleich für dasselbe Ion in verschieden konzentrierten Lösungen, weil die Wanderungsgeschwindigkeit (abgesehen von Störungen) möglicherweise und sogar sehr wahrscheinlich, von der Konzentration beeinflusst wird. Man darf ferner nicht erwarten, dass alle Ionen in gleicher Weise beeinflusst werden; viel wahrscheinlicher ist hingegen, dass jedes seinen eigenen, sogenannten Reibungskoëffizienten hat. Mit anderen Worten: der Wert des Verhältnisses u/v für einen gegebenen Elektrolyten wird wahrscheinlich sich mit der Konzentration der Lösung ändern, wenn auch diese Änderungen in verdünnten Lösungen praktisch zu vernachlässigen sind. Bei den äussersten Verdünnungen werden die Maximalwerte u_∞ und v_∞ erreicht. Hier nimmt auch x seinen Maximalwert 1 an, so dass: $U_\infty = \pi u_\infty$ und $V_\infty = \pi v_\infty$,
d. h. die wirksame und die thatsächliche Geschwindigkeit werden identisch.

Die Geschichte des Studiums der Ionengeschwindigkeiten zerfällt in drei Kapitel. Das erste wollen wir das Hittorfsche, das zweite das Kohlrauschsche Kapitel nennen, und beim dritten an die Namen Lodge und Wetham denken.

Hittorf und alle diejenigen, welche nach ihm sich seiner wohlbekannten Methode bedienten, untersuchten die Konzentrationsänderungen in der Nachbarschaft der Elektroden und berechneten daraus die Verhältnisse $\frac{U}{U+V}$ und $\frac{V}{U+V}$ oder, was dasselbe ist, die Verhältnisse $\frac{u}{u+v}$ und $\frac{v}{u+v}$. Diese Verhältniszahlen, welche allgemein die Überführungszahlen des Kations und des Anions genannt werden, sollen fernerhin durch die Buchstaben $1-p$ und p bezeichnet werden. Sie sind ein Mass für den Anteil der Kationen, resp. der Anionen an der Stromleitung.

Die klassische Arbeit von Kohlrausch besteht wesentlich in der Messung der Stromstärke und des Potentialunterschiedes in einer elek-

[1]) Vergl. Wetham, Phil. Trans. A. 1893, 340.

trolytischen Zelle von bekannten Dimensionen, welche eine homogene elektrolytische Lösung von bekannter Konzentration enthält. Auf diese Weise können alle Werte in der oben gegebenen allgemeinen Gleichung, mit Ausnahme von $x(u+v)$, bestimmt werden, und dieser letztere kann berechnet werden, wenn man die Gleichungen als richtig annimmt. Aus diesem Wert von $x(u+v)$ und dem Wert von $\frac{v}{u+v}$, wie er nach den Hittorfschen Methoden bestimmt wird, können ferner die Einzelwerte xu $(=U/\pi)$ und xv $(=V/\pi)$ für jede beliebige Konzentration berechnet werden. Ferner kann man durch Verwendung verschieden konzentrierter Lösungen, bis zu den äussersten Verdünnungen hinauf, x eliminieren und u_∞ und v_∞ erhalten. Für diesen Fall ist es indes natürlich unpraktisch, die Hittorfschen Verhältniszahlen durch den Versuch zu bestimmen, so dass irgend eine Annahme gemacht werden muss, um die Berechnung der Einzelwerte von u_∞ und v_∞ zu ermöglichen. Diese Annahme besteht darin, dass die für verdünnte Lösungen bestimmten Überführungszahlen angenähert gültig auch für unendlich verdünnte Lösungen sind, und dass man das Recht hat, sie so weit abzuändern, dass konstante spezifische Geschwindigkeiten u_∞ und v_∞ resultieren, welche für alle Verbindungen mit den entsprechenden Ionen gelten. Auf diesem Wege sind die Kohlrauschschen Zahlen erhalten.

Im allgemeinen geben Salze mit einwertigen Ionen, etwa die Alkalichloride, die besten und übereinstimmendsten Resultate, während die Salze mit zweiwertigen und vielwertigen Ionen, wie z. B. Zn oder SO_4, sich nicht so gut dem Gesetze, wie es in der Gleichung ausgesprochen ist, unterordnen. Dieses geht einesteils aus der grossen Veränderlichkeit der Überführungszahlen mit der Konzentration in vielen derartigen Fällen, und anderenteils aus der Thatsache hervor, dass mehrwertige Ionen keine konstanten Werte für u_∞ und v_∞ für ihre verschiedenen Verbindungen geben; aus diesem Grunde hat Kohlrausch sie nicht in seine Tabellen der spezifischen Ionengeschwindigkeiten aufgenommen. Wie auch die Erklärung dieses offenbaren Widerspruchs mit der Theorie sein mag, wahrscheinlich ist es, dass in derartigen Fällen die elektrolytische Dissociation einen anderen Charakter hat als gewöhnlich, und dass daher die Anzahl der positiven und negativen Ionen nicht direkt aus der Zusammensetzung der Lösung berechnet werden kann; mit anderen Worten: die Anzahl der aktiven Ionen beiderlei Art steht nicht in dem gewöhnlichen Zusammenhang mit n.

Das dritte Kapitel in der Geschichte des Studiums der Ionengeschwindigkeiten umfasst die Versuche der direkten Beobachtung und

Messung dieser Geschwindigkeiten; als erster ist hier Lodge im Jahre 1885 zu nennen (Brit. Ass. Reports 1886. 389). Der grosse Wert seiner Arbeit liegt in dem ingeniösen Gedanken, direkt das Weiterwandern von solchen Ionen zu beobachten, deren Färbung ihr Fortwandern in einer sonst farblosen Lösung sichtbar macht, und ferner von solchen Ionen, welche, obgleich für sich farblos, durch eine Reaktion mit irgend einem Indikator sichtbar gemacht werden können; sehr wichtig war ferner die von Lodge zuerst angeführte Verwendung von festen Gallerten an Stelle der gewöhnlichen wässerigen Lösungen, wodurch man von einer grossen Reihe von Fehlerquellen befreit wird, wie etwa Konvektionsströme durch Schwere und durch Temperaturunterschiede. Seine eigentlichen Versuche hatten indes nur einen vorläufigen Charakter, und ihre Deutung scheint infolge einer falschen Deutung desjenigen Vorganges, auf dem sie beruhen, nicht richtig zu sein. Es muss dieses betont werden, erstens: weil meine eigenen Versuche nur auf Grund der richtigen Theorie verstanden werden können, und zweitens: weil die meisten neueren Veröffentlichungen über Elektrolyse die Lodgeschen Versuche über die Geschwindigkeit des Wasserstoffions so darstellen, als ob sie der erste und wichtigste direkte experimentelle Beweis für die Kohlrauschsche Theorie wären; auf die theoretischen Schwierigkeiten wird meistens nicht aufmerksam gemacht.

Aus der allgemeinen Gleichung und den oben gegebenen Erläuterungen folgt, dass direkte Messungen von U und V, oder von beiden, für sich keine genügend genauen Resultate für den Vergleich mit den berechneten Geschwindigkeiten (xu und xv) geben können. Im besten Falle kann man durch diese Versuche nur entscheiden, ob die Grössenordnung der berechneten Werte richtig ist. Um gute Vergleichszahlen zu erhalten, muss man nicht nur U oder V oder beide, sondern auch das Potentialgefälle π, von welchem U oder V bedingt sind, genau messen. Die Veröffentlichung von Lodge lässt erkennen, dass er das Potentialgefälle bei keinem seiner Versuche bestimmt hat; dass er vielmehr den Wert für π unrichtig geschätzt hat. So schätzt er im Wasserstoffversuch das Potentialgefälle, welches die beobachtete Wasserstoffgeschwindigkeit verursachte, zu 1 Volt per cm, weil das Rohr 40 cm lang war, und zwischen den Elektroden eine Potentialdifferenz herrschte. Es ist indes klar, dass diese Annahme zu grossen Fehlern führen würde, wenn es sich um den Wert von π an einer bestimmten Stelle des Rohres handeln würde, da das Rohr an verschiedenen Stellen verschiedene elektrolytische Lösungen enthält. Man kann deshalb durch Vergleichen der von Lodge beobachteten Geschwindigkeit (0·0024 cm bis

0·0029 cm pro Sekunde) mit der von Kohlrausch berechneten, 0·0032, zu keinem bindenden Schluss kommen. Auch die Temperatur und die Konzentration, so wichtig diese Umstände sind, wurden ebensowenig wie das Potentialgefälle genau bestimmt.

Vielleicht die auffallendsten von allen Lodgeschen Versuchen waren diejenigen, wo er die Geschwindigkeiten von *Cl*, *Br* oder *J* bestimmte, welche von der Kathodenseite in ein Gallerterohr hineinwanderten, während von der entgegengesetzten Seite *Sr* oder *Ba* entgegenwanderten. Die ursprüngliche Gallerte war unter anderem mit ein wenig Silberionen versetzt worden (um durch partielle Fällung als Indikator für das Fortschreiten der Halogene zu dienen) und mit SO_4-Ionen (welche denselben Zweck den neuen Kathionen gegenüber spielten). Die beobachteten Geschwindigkeiten der ersteren waren in allen Fällen angenähert doppelt so gross, wie die der letzteren; daraus schloss Lodge, dass *Cl*, *Br* und *J*, als Ionen natürlich, zweimal so rasch wandern, als *Sr* und *Ba*. Auch hier wird diese Schlussfolgerung durch die Thatsache hinfällig gemacht, dass die beobachteten Geschwindigkeiten durch unbekannte und wahrscheinlich verschiedene Potentialgefälle verursacht wurden. Weiter unten wird gezeigt werden, dass das, was in dieser Versuchsreihe wesentlich diese interessanten einfachen Geschwindigkeitsverhältnisse bedingt, nicht der spezifische Charakter der betreffenden Ionen ist, sondern die Zusammensetzung der zwischenliegenden Lösung, in welche die *Cl*- und *Ba*- etc. Ionen hineinwandern. Da es sich nun bei Lodge in diesem Falle um eine Mischung handelt, und die Angaben über ihre Zusammensetzung mehr qualitativ als quantitativ sind, so kann man aus seinen Versuchen keine Resultate von theoretischem Wert herausrechnen.

Bei Wethams Methode (loc. cit.) ist der Gebrauch von Gelatine überflüssig, da er Schwereströmungen in allen Fällen durch Verwendung von vertikalen Rohren, in denen die leichte Lösung sich oben befand, vermeidet. Auch hier wird die Geschwindigkeit des Fortschreitens der Grenzen zwischen einer gefärbten Lösung und einer ungefärbten während der Dauer des Stromdurchganges beobachtet. Er vermied ferner auch die Fehler, welche durch verschiedene und unbekannte Potentialgefälle in verschiedenen Teilen der Flüssigkeitssäule auftreten konnten, dadurch, dass er für jeden Versuch ein Flüssigkeitspaar von möglichst gleichem spezifischen Widerstand aussuchte. Die so erhaltenen Resultate stimmen sehr gut mit den berechneten Geschwindigkeiten (xu oder xv) für die nämlichen Ionen in denselben Lösungsmitteln und bei denselben Konzentrationen; es war dieses also die erste genaue Bestätigung der

Kohlrauschschen Theorie. Doch ist dem Wesen nach die Anwendung dieser Methode auf sehr wenig Fälle beschränkt, da es natürlich nicht leicht ist, solche Lösungen zu finden, die in allen Hinsichten brauchbar sind[1]).

Neue Methode zur Beobachtung der Ionengeschwindigkeiten.

Diese Methode erinnert an die von Lodge insofern, als bei ihr von elektrolytischen Gallerten Gebrauch gemacht und die sichtbare Bewegung einer Grenzschicht gemessen wird, unterscheidet sich aber in ihrem wesentlichen Prinzip, wie weiter unten erklärt werden wird, und ferner durch die Thatsache, dass bei ihr nach Möglichkeit alle derartigen Fehlerquellen vermieden sind, wie Temperaturschwankungen, die Verwendung von Mischungen von unbekannter Zusammensetzung, ferner die Verwendung von Indikatoren, welche mit den zu messenden Ionen Reaktionen geben. Durch die Verwendung von Gelatine wird natürlich ein kleiner Betrag an störenden elektrolytischen Verunreinigungen mitgebracht; die feste Gelatine, welche zur Herstellung der Gallerte verwendet wurde, enthielt indes weniger als 0·5 Gewichtsprozent mineralischer Substanzen, und eine durchsichtige 12 °/₀ ige Gallerte ergab eine so geringe Leitfähigkeit, dass diese im Vergleich zu der hohen Leitfähigkeit der bei den Versuchen verwendeten Salzgallerten vernachlässigt werden konnte. Dass dieses berechtigt ist, geht aus den erhaltenen Resultaten hervor; indes bringt die Leitfähigkeit, welche auch die beste Gelatine zeigt, es mit sich, dass die Übertragung dieser Methode auf sehr verdünnte Lösungen mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden ist[2]).

---

[1]) Wethams Bestimmung der Geschwindigkeit des Kupferions und sein Vergleich der erhaltenen Resultate mit der berechneten Zahl ist nicht einwandfrei, da das, was er beobachtet, gar nicht das Kupferion, sondern ein komplexes Cuprammoniumion war. Er sagt (loc. cit. 344): „Die ersten Lösungen, welche ich verwendete, waren eine Kupferchlorid- und eine Ammoniumchloridlösung; zu jeder von ihnen war so viel Ammoniak hinzugefügt, dass beim Kupfer eben die tief blaue Färbung entstand.“ Dieses ist sicher nicht die Farbe des Kupferions. Als Beleg mag daran erinnert sein, dass das tief blaue Ion der Fehlingschen Lösung, welches mit ebensoviel Recht als Kupfer aufgefasst werden kann, wie das tief blaue Ion in Wethams Versuch, sich durch einen direkten Versuch als negatives Ion erweist, welches nach der Anode wandert, während die zugehörigen *K*-Ionen mit dem Strome nach der Kathode gehen. Diese Beobachtung hat den Verfasser, im Verein mit B. D. Steele, auf eine nähere Untersuchung der Cuprotartrate gebracht, worüber sie in Bälde der Chemical Society Mitteilung machen werden. Es wird dort die bereits von anderen angeführte Thatsache näher untersucht.

[2]) Es wurden auch einige Versuche mit Agar-Agar an Stelle der Gelatine



Eine schematische Darstellung des Apparates ist in Fig. 1 gegeben. Ein gerades Rohr von passender Länge und gleichförmigem, geringem inneren Lumen, dessen Durchmesser bekannt ist, ist auf seiner ganzen Länge mit einer eingeätzten Skala versehen. Die beiden Enden dieses Rohres können wasserdicht in die kurzen Röhrenansätze von zwei relativ grossen Flaschen eingekittet werden, so dass das Rohr eine horizontale Verbindung zwischen diesen Flaschen bildet. Vor Beginn eines Versuches wurde das Rohr (mit Hilfe von gebogenen Glasrohren mit Gummiverbindungen) mit flüssiger Gelatinelösung gefüllt, welche dann

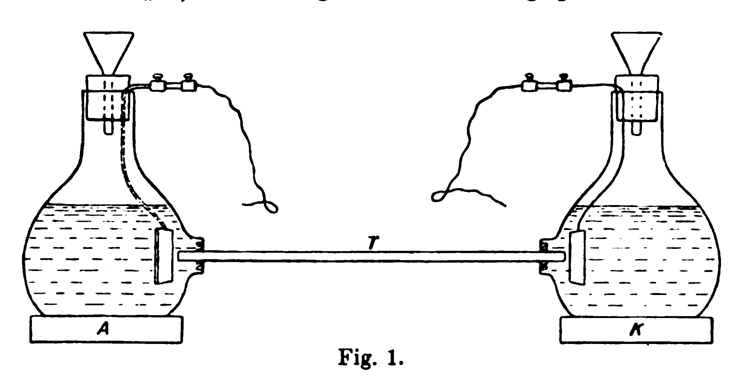


Fig. 1.

bei der Versuchstemperatur erstarrte. Diese Gallerte enthielt pro Kubikcentimeter eine bekannte Menge des Salzes, dessen Ionengeschwindigkeiten bestimmt werden sollten, etwa KCl. Die Enden der Gallerte wurden nach Entfernen der gebogenen Glasröhren mit einem Messer glatt abgeschnitten; darauf wurde das Rohr mit den leeren Kolben verbunden und der ganze Apparat in ein grosses Wasserbad gesetzt, so dass bloss die Hälse der Kolben über die Oberfläche des Wassers herausragten.

---

gemacht. Dasselbe erwies sich als weniger brauchbar bezüglich der Freiheit von elektrolytischen Verunreinigungen; ferner hat es, trotzdem die aus ihm hergestellten Gallerten einen höheren Schmelzpunkt und auch sonst sehr brauchbare Eigenschaften haben, die unangenehme Gewohnheit, sich von den Röhrenwandungen abzulösen, sich zu kontrahieren und eine wässerige Flüssigkeit auszupressen, obgleich die Gallerte zuvor fest im Rohre sass. Es ist in solchen Fällen ganz leicht, den ganzen Gallertecylinder durch Anwendung eines schwachen Druckes an einem Ende aus dem Rohr herauszublasen. Die Gelatinegallerte, welche ich verwandte, zeigten keine derartigen Neigungen, auch zeigte sie nicht die Tendenz, während der Versuche aus dem Rohre hervorzuquellen in der Art, wie es Lodge beschrieben hat. Dieser Unterschied rührt möglicherweise vom Gebrauch steiferer Gallerten her und speziell von der Verwendung eines Bades von konstanter Temperatur, wodurch die Gallerte vor Erwärmung durch den Strom geschützt wurde.

Die Temperatur des Bades wurde bei einer beliebigen Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Gallerte konstant gehalten, etwa bei 18°. Die Teilstriche auf dem Rohre können bei gutem Licht leicht durch das Wasser hindurch abgelesen werden. Die Parallaxe wurde dadurch vermieden, dass das Rohr an der Vorder- und Hinterseite mit Teilstrichen versehen war. Die Elektroden, deren Oberfläche sehr gross im Vergleich zum Lumen des Rohres war, befanden sich in den Kolben und waren so fixiert, dass sie unweit der Enden des Rohres waren, ohne dasselbe zu berühren. Sie waren mit den Polen einer vielzelligen, möglichst konstanten Batterie verbunden. Ein Galvanometer mit kleinem Widerstand diente zur Bestimmung der Stromstärke, und eins mit hohem Widerstand, welches parallel zum Hauptstrome geschaltet war, zeigte die Spannung an. Fig. 2 zeigt schematisch die ganze Schaltung. Zunächst wurde der Hauptstrom geschlossen und der Versuch dadurch in Gang gesetzt, dass die beiden Kolben mit wässerigen Lösungen gefüllt wurden; in demselben Moment wurde eine Rennuhr in Gang gebracht.

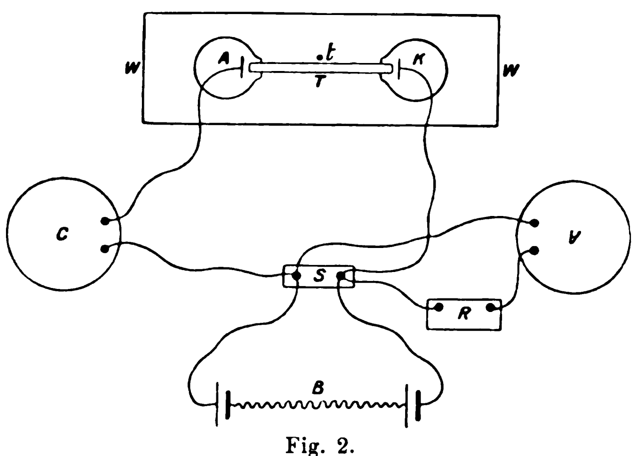


Fig. 2.

WW = Bad von konstanter Temperatur. t = Thermometer. T = Gallerterohr. A = Anodenzelle. K = Kathodenzelle. C = Galvanometer mit kleinem Widerstand für Strommessung. V = Galvanometer mit grossem Widerstand für Spannungsmessung. R Vorschaltwiderstand im Voltameterzweig. S = Quecksilberkontakt. B = Batterie.

Die Natur der Lösungen in den Zellen ist wesentlich für die Theorie und die Praxis der ganzen Methode. Wir wollen die Anodenlösung und die Kathodenlösung unterscheiden. Die Lösungen müssen folgenden vier Bedingungen genügen: erstens müssen beide Lösungen eine ausgesprochene und starke Färbung besitzen, und zwar muss bei der Anodenlösung das Kation, bei der Kathodenlösung das Anion gefärbt sein; zweitens dürfen die gefärbten Ionen nicht chemisch auf die Salz-

gallerten einwirken, etwa einen Niederschlag im Rohre entstehen lassen, durch welches sie wandern; drittens dürfen die Elektrodenlösungen für sich während der Versuche keine derartigen chemischen Änderungen erfahren, durch welche neue Kationen (z. B. *H*-Ionen) in der Anodenflüssigkeit, oder neue Anionen (z. B. *OH*-Ionen) in der Kathodenlösung entstehen. Die vierte Bedingung, deren Wichtigkeit weiter unten genauer erläutert werden soll, besteht darin, dass die gefärbten Ionen spezifisch langsamer wandern müssen, als die entsprechenden Ionen der Salzgallerte. Eine passende Anodenlösung gab in den meisten Fällen Kupfersulfat, wobei die Anode aus Kupfer bestehen musste, wodurch die Bildung von freier Säure, d. h. von *H*-Ionen, verhindert oder zum mindesten verringert wurde. Eine allgemein brauchbare Kathodenlösung wurde durch Natriumchromat erzielt, welchem so viel Bichromat zugesetzt war, dass die Entstehung von freiem Alkali, d. h. von *OH*-Ionen, verhindert wurde[1]). Die Kathode muss aus Platin sein. Die Stärke dieser Lösungen muss bekannt sein, braucht indes in keinem Verhältnis zur Konzentration der Salzlösungen im Gallerterohr zu stehen. Worauf es allein ankommt, ist, dass in der Nachbarschaft der Elektroden und der Röhrenenden eine grosse Menge von farbigen Ionen vorhanden ist, welche die Stromleitung in das Rohr hinein übernehmen.

Während des Versuches ist das Fortwandern der ursprünglichen Kationen der Gallerte (z. B. *K*) von einem entsprechenden Fortschreiten der blauen *Cu*-Ionen begleitet, während an dem anderen Ende das Fortwandern der ursprünglichen Anionen (z. B. *Cl*) von einem entsprechenden Fortschreiten der gelben CrO_4-Ionen, resp. des Gemenges von CrO_4- und Cr_2O_7-Ionen begleitet ist. Die Röhre enthält also blaue ($CuCl_2$) Gallerte an einem Ende, farblose (*KCl*) in der Mitte und gelbe (K_2CrO_4) am anderen Ende; das erste und dritte Stück nehmen während des Versuches andauernd an Länge auf Kosten des zweiten mittleren Stückes zu. Das Längenverhältnis des blauen und gelben Stückes bleibt konstant; unter Umständen treffen sich beide Teile, nachdem der mittlere, farblose Teil verschwunden ist. Ein Vermischen von *K* mit *Cu* oder von *Cl* mit CrO_4 findet nicht statt. Die blaue und die gelbe Grenze bleiben vollständig scharf markiert und können während ihres

[1]) Der Durchgang von CrO_4- und Cr_2O_7-Ionen durch das Gelatinerohr, in dem sie sich mit Kaliumionen und anderen Kathionen treffen, wirkt nicht chemisch auf die Gelatine ein. Eine durchsichtige, orangefarbene, halbnormale Bichromatgallerte, welche 12 % Gelatine enthält, kann bereitet, erstarrt und wieder geschmolzen werden, ohne dass die Gelatine gefällt wird; durch Hinzufügen von freier Mineralsäure tritt indes eine Fällung ein.



Fortschreitens in jedem Moment ganz genau bestimmt werden; die erstere verschiebt sich dabei langsam und stetig durch die feste Gallerte in der Richtung zur Kathode, die letztere in der Richtung zur Anode, bis sie sich treffen. Es mag erwähnt werden, dass die blaue Grenzfläche stets ein wenig konvex in der Wanderungsrichtung ist, während die Oberfläche der gelben stets ein wenig konkav ist, so dass sie beide einen Meniskus haben mit einer Konvexität in der Richtung zur Kathode.

Während des Versuches wurden in bestimmten Zeiträumen die Lagen der „blauen" und „gelben" Grenzflächen bestimmt; es wurde ferner die Stromstärke, die Spannung und die Temperatur des Bades gemessen, welch letztere konstant bleiben musste. Bei konstanter E. M. K. nehmen sowohl die Stromstärke, wie die Geschwindigkeiten langsam allmählich ab, bleiben indes stets einander proportional. Die Grösse der Abnahme hängt von der Natur und Konzentration der Salzgallerte ab. Der Versuch ist beendet, wenn die beiden Grenzflächen sich begegnen; der Punkt, wo dies passiert, kann stets mit sehr grosser Genauigkeit aus den ersten Ablesungen voraus berechnet werden.

Ich will jetzt das wesentliche Prinzip der Methode erläutern. Die sichtbare Bewegung der Grenzflächen zeigt nicht nur die Geschwindigkeit des Fortschreitens der vordersten *Cu*-, resp. CrO_4-Ionen, sondern auch der hintersten *K*- und *Cl*-Ionen. Diese sind für sich unsichtbar, indes sind die unmittelbar ihnen folgenden gefärbten Ionen sozusagen ihre Indikatoren. Nun ist der mittlere farblose Teil der Gallerte zu Beginn des Versuches von gleichförmiger Zusammensetzung und behält diese auch während des ganzen Versuches, wie auch seine Länge durch das Fortschreiten des gelben und blauen Teils im Laufe des Versuches verringert werden mag. Es haben also (wenn dieselben Bezeichnungen benutzt werden, wie früher) n und x von Anfang bis zum Schluss des Versuches und in allen Partien der farblosen Gallerte konstante Werte während π, welches im Laufe der Versuche abnimmt, immer noch denselben Wert im farblosen Teile hat, einerlei, ob man den Anteil in der Nähe der blauen Grenze oder den Anteil in der Nähe der gelben Grenze in Betracht zieht. Folglich sind die hintersten *K*-Ionen an dem einen Ende und die hintersten *Cl*-Ionen an dem anderen in allen Hinsichten vergleichbar, und ein Vergleich ihrer wirksamen Geschwindigkeiten U und V, wie sie durch die Indikatoren sichtbar gemacht werden, giebt direkt auch das Verhältnis u/v für die speziell angewandte Konzentration. Es ist klar, dass das Resultat auch zur Berechnung der Hittorfschen Überführungszahl $\frac{v}{u+v}$ (oder p), und zum Vergleich

dieser Zahl mit den Werten, welche nach der indirekten Hittorfschen Methode erhalten worden sind, verwendet werden kann. Es bezieht sich nämlich das beobachtete U gleichzeitig auf die Kupferionen und das beobachtete V auf die CrO_4-Ionen; man kann indes aus dem Versuch die entsprechenden Werte von π und x, welche sicher in diesen beiden Fällen sehr verschieden sind, nicht berechnen. Betrachtet man die Versuche von diesem Standpunkte aus, so kann man sie nicht rechnerisch verwerten, wie bereits bei der Besprechung der Lodgeschen Versuche betont wurde.

Das erste Resultat besteht also in der Bestimmung von u/v für das ursprüngliche Salz. Ein zweites Resultat besteht in der Prüfung der allgemeinen Gleichung: $C = A\frac{n}{\eta}(U+V)$ oder, wenn diese als richtig angenommen wird, der Brauchbarkeit der Methode selbst. Da jede Grösse unabhängig bestimmt werden kann, und da alles in denselben (C. G. S.) Einheiten ausgedrückt werden kann, so muss durch Division der linken Seite in die rechte der Wert 1 erhalten werden.

Der Versuch ergiebt ferner in der Gestalt, in der er ausgeführt wird, auch die nötigen Daten zur Bestimmung der wirksamen Geschwindigkeiten für die Einheit des Potentialgefälles, d. h. für $U/\pi = xu$ und $V/\pi = xv$. Da der gesamte Widerstand für alle Lagen der Grenzen durch Bestimmung von Stromstärke und Spannung gegeben ist, und da ferner die Zunahme des gesamten Widerstandes proportional der Abnahme der Länge der farblosen Gallerte ist, und da endlich für den Widerstand des Galvanometers und angenähert auch für den Widerstand der Lösungen zwischen den Elektroden und den Enden der Röhren eine konstante Korrektion angebracht werden kann, so kann der Widerstand der Röhre, wenn sie vollständig mit der farblosen Gallerte gefüllt ist, und folglich auch x (u und v) bestimmt werden. Natürlich kann dasselbe Resultat durch eine besondere Messung des Widerstandes nach der Kohlrauschschen Methode erhalten werden, was gewisse Vorteile bietet. Es wären auch Vorrichtungen denkbar zur direkten Bestimmung von π in den verschiedenen Teilen des Rohres während des Verlaufes eines Versuches, etwa durch Drähte, welche in die Rohrwandungen eingeschmolzen sind. Es würde dieses indes bedeutende Komplikationen mit sich bringen. Die Geschwindigkeiten pro Einheit des Potentialgefälles, wie sie auf dem oben beschriebenen Wege erhalten sind, werden in der vorliegenden Abhandlung nicht mitgeteilt. Es mag nur erwähnt sein, dass sie (in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsbestimmungen von Arrhenius und anderen) eine prozentisch bedeutende Abnahme

in der festen Gallerte zeigen im Vergleich zu rein wässerigen Lösungen; diese Abnahme ist indes — zum mindesten angenähert — gleich für verschiedene Salze. Die Werte für die relativen Geschwindigkeiten der verschiedenen Ionen bleiben deshalb gut vergleichbar mit den nach den älteren Methoden gefundenen Zahlen.

Es ist klar, dass der Wert der Methode vollständig von der Richtigkeit der Annahme abhängt, dass die beobachteten Geschwindigkeiten der Grenzebenen von der Geschwindigkeit der mittleren farblosen Ionen bestimmt sind, und dass die Verschiebung der Grenzflächen als Indikatoren für diese Geschwindigkeiten angesehen werden können; mit anderen Worten, dass die farblosen Ionen sich nicht mit den ihnen folgenden farbigen vermischen. Die Richtigkeit dieser Annahme kann sowohl auf theoretischem Wege, wie durch experimentelle Thatsachen bewiesen werden.

Nach Beendigung eines Versuches, bei welchem das Rohr ursprünglich mit einer konzentrierten Chloridgallerte gefüllt war, schmolz ich den gelben Anteil (ohne den blauen, welcher $CuCl_2$ enthielt, zu verändern) und prüfte ihn auf einen etwaigen Chlorgehalt, konnte aber höchstens kaum merkliche Spuren darin finden. Nach einem Versuch mit KCl, bei welchem ein weites Rohr verwendet wurde, so dass die benutzten Mengen sehr beträchtlich waren, konnte nur eine zweifelhafte Spur von Kalium im blauen Anteil konstatiert werden; die Gallerte war, nachdem das Kupfer durch H_2S gefällt wurde, mit Schwefelsäure zu Trockne verdampft und geglüht zwecks Zerstörung der organischen Substanzen.

Einen weniger direkten, aber nicht weniger bindenden Beweis für die obige Behauptung liefert die Thatsache, welche durch die Vorversuche festgestellt wurde, dass das Verhältnis der Geschwindigkeiten der blauen und gelben Grenzfläche praktisch unverändert in verschiedenen Versuchen bleibt, wo dasselbe Salz in derselben Konzentration angewendet wird, unabhängig davon, welche Dimensionen das Rohr hat. Wie bereits erwähnt, besteht ferner die Thatsache, dass dieses Verhältnis der Geschwindigkeiten in einem gegebenen Versuch praktisch konstant vom Anfang bis zum Schluss bleibt. Allerdings bleiben noch ganz kleine Unterschiede bestehen; diese sind wahrscheinlich der Anwesenheit von Verunreinigungen in der Gelatine oder in den verwendeten Salzen zuzuschreiben, oder aber der geringen Erwärmung durch den Strom, die trotz der Verwendung des Bades von konstanter Temperatur eintreten kann. Diese geringen Abweichungen von der vollständigen Konstanz wollen wir vorläufig nicht weiter berücksichtigen.

Der dritte Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme liegt in

folgender Thatsache: Obgleich man in hohem Grade die relativen Geschwindigkeiten derselben Indikatoren durch Verwendung von Gallerten mit verschiedenen Salzen verändern kann, bleiben andererseits die relativen Geschwindigkeiten des Fortschreitens von zwei Grenzflächen dieselben, auch bei verschiedenen Indikatoren, wenn man nur dieselbe Salzgallerte verwendet. Diese letztere Beziehung ist allerdings vorläufig nur durch Ersatz des gewöhnlich verwendeten Chromats durch Kaliumferrocyanid und Weinstein (in Versuchen mit Kaliumsulfat und Natriumchlorid) geprüft. In den Versuchen mit Weinstein ist der Indikator natürlich an sich vollständig unsichtbar, giebt indes beim Zusammentreffen mit Kupfer eine sichtbare Fällung quer im Rohre, und zwar an einem Punkte, welcher genau aus den vorherigen Versuchen — die in gewöhnlicher Weise gemacht waren — sich vorausberechnen liess. Für die relativen Geschwindigkeiten von *Na* und *Cl* wurden so dieselben Werte gefunden, einerlei ob *Cu* und CrO_4 oder *Cu* und $C_4H_4O_6$ als Indikatoren angewendet wurden[1]).

---

[1]) Die Niederschläge, welche quer im Rohre beim Zusammentreffen der *Cu*-Ionen mit den CrO_4- und $Fe(CN)_6$-Ionen gebildet werden, haben den Charakter von halbdurchlässigen Membranen, wie sie von Traube und Pfeffer beim Studium des osmotischen Druckes verwendet worden sind. Mit beiderlei Membranen wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Sie erscheinen zuerst als dünne Häute, welche das Rohr quer durchschneiden; nehmen indes, wenn der Versuch nicht sofort unterbrochen wird, rasch an Dicke zu, bis zu einer Dicke von $^1/_2$ mm. Gleichzeitig zeigt das Galvanometer ein rasches Abfallen der Stromstärke; der Strom verschwindet ein paar Minuten nach dem ersten Zusammentreffen fast vollständig. Wenn jetzt oder später der Strom umgekehrt wird, so geht der Galvanometerausschlag rapid in die Höhe und erreicht fast den früheren Wert; die Membran bleibt dabei scheinbar unverändert, selbst wenn der kommutierte Strom stundenlang aufrecht erhalten wird. Wenn der Strom abermals kommutiert wird, wiederholen sich die Erscheinungen, der Strom fällt aber nicht sofort ab. Die Erklärung scheint darin zu liegen, dass die Membran für die Ionen, aus denen sie entstanden ist (*Cu* und CrO_4 oder $Fe(CN)_6$) undurchlässig ist, wohl aber durchlässig für andere Ionen, wie etwa *K* und *Cl*. Vor dem ersten Kommutieren des Stromes können nur *Cu*-Ionen die Membran von der Anodenseite, und nur CrO_4 (oder $Fe(CN)_6$)-Ionen von der Kathodenseite zur Membran heranwandern, und diese können nicht durchtreten. Nach dem Kommutieren können *K* und *Cl* oder entsprechende andere Ionen ihre Ladungen an und durch die Membran transportieren. Sie gelangen auf diese Weise auf die entgegengesetzte Seite; wird nun der Strom wiederum kommutiert, so muss eine gewisse Zeit vergehen, bis wieder der ursprüngliche Zustand hergestellt ist, worauf der Strom wiederum aufhört. Wenn nach der ersten vollständigen Bildung der Membran der Strom unterbrochen und alles für ca. 24 Stunden in Ruhe gelassen wird, so findet man, dass auch in derselben Richtung jetzt ein, wenn auch sehr schwacher Strom durchgehen kann; indes hört er bald auf. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt der Grund in einer

Abgesehen von diesen experimentellen Beweisen für die Thatsache, dass die Ionen sich bei der blauen und gelben Grenze nicht vermischen, giebt es theoretische Gründe zu Gunsten derselben Annahme, vorausgesetzt, dass die gefärbten Ionen spezifisch langsamer sind, als diejenigen, denen sie folgen. Dieses wurde bereits als eine notwendige Eigenschaft eines brauchbaren Indikators erwähnt. Stellen wir uns die langsameren *Cu*-Ionen vor, welche hinter den rascheren *K*-Ionen wandern, während *Cl*-Ionen an beiden vorbei in der entgegengesetzten Richtung streben. Wenn die *Cu*-Ionen hinter den *K*-Ionen zurückbleiben, oder die *K*-Ionen von den *Cu*-Ionen fortlaufen, so wird ein Gebiet entstehen, wo zu wenig Kationen vorhanden sind; es wird sich ein Zustand einstellen, welcher unmittelbar von selbst reguliert wird durch die zugehörige E. M. K. Wenn andererseits sie miteinander Frieden halten, wie sie es in der That thun, so muss das infolge eines steilen Potentialgefälles im blauen Anteil sein. Wenn nun noch *K*-Ionen zufälligerweise hinter ihren Genossen zurückbleiben, so geraten sie in dieses Gebiet und werden sofort nach vorwärts herausgeschmissen, während ein naseweises *Cu*-Ion, welches in das *K*-Gebiet zu dringen versucht, von selbst gezwungen wird, wieder zurückzugehen. Diese Erklärung für die Schärfe der Trennungsflächen wurde zuerst von Wetham (loc. cit.) gegeben, ist aber hier nochmals wiederholt. Wesentlich ist, dass die Grenzfläche stabil ist, wenn die oben erwähnte notwendige Bedingung erfüllt ist, aber nur dann. Als Thatsache mag erwähnt werden, dass experimentell gefunden wurde, dass, wenn das farblose SO_4-Ion dem gelben CrO_4-Ion durch ein Gallerterohr folgt, dass es dann dieses letztere immer mehr und mehr überholt, so dass in diesem Falle keine

---

gewöhnlichen Diffusion durch die Membran, wobei ein wenig *K* und ein wenig *Cl* in die Teile der Röhre gelangen, welche vordem frei davon waren.

Es ist eine merkwürdige Thatsache, welche sich bisher noch nicht erklären liess, dass wenn das mittlere Salz ein Sulfat und nicht ein Chlorid ist, die Kupfer- und Chromationen beim Zusammentreffen keinen Niederschlag geben, sondern sich einfach unter Entstehung einer grünlichen Färbung vermischen; der Strom wird dabei nicht unterbrochen. Dieser Unterschied im Verhalten wurde übereinstimmend in allen Versuchen, welche in dieser Abhandlung angeführt sind, gefunden. Kupfersulfat- und Kaliumchromatlösungen für sich vermischt, geben eine Fällung von Kupferchromat. Mit einer K_2SO_4-Gallerte und *Cu* und $Fe(CN)_6$ als Indikatoren wurde indes die gewöhnliche Membran erhalten.

Die Herstellung von Apparaten zur Messung des osmotischen Druckes könnte vielleicht dadurch verbessert werden, dass man die Membran elektrolytisch in den Wänden der Zelle niederschlägt, wobei die Wände zuvor mit einer Kaliumchloridgallerte getrocknet werden. Stromablesungen würden eine sichere Angabe gewähren über den Zustand der Membran während und nach ihrer Bildung.

Grenzfläche zu sehen ist, sondern nur eine allmähliche Abnahme der Färbung. Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man die blauen *Cu*-Ionen von farblosen *Zn*-Ionen durch ein Rohr hindurch verfolgen lässt: wiederum gab es keine scharfe Grenzfläche, sondern nur eine allmähliche Abnahme der Farbe. Diese Beispiele zeigen, wie sich die Erscheinung gestaltet, wenn die Bedingung, dass das vordere Ion an sich rascher als das hintere ist, nicht erfüllt ist.

Theorie der Fortbewegung der Grenzfläche.

Es ist leicht, das Verhalten der Ionen zu beiden Seiten einer sich fortbewegenden Grenzfläche abzuleiten, und zwar sowohl aus der Fundamentalgleichung, wie sie zu Anfang dieser Veröffentlichung mitgeteilt ist, als auch aus der Thatsache, dass das sichtbare (gefärbte) Ion mit dem unsichtbaren (farblosen), welches vor ihm steht, Frieden hält.

Nehmen wir an, dass die fragliche Grenzschicht zwischen sichtbaren und unsichtbaren Kationen besteht, welche in der Richtung des Stromes wandern, und welche mit unsichtbaren Anionen, aber von nur einer Art, vermengt sind, welche in der entgegengesetzten Richtung wandern. Es sollen ferner dieselben Buchstaben mit derselben Bedeutung wie früher gebraucht werden, indes sollen die Buchstaben, welche sich auf den gefärbten Teil der Gallerte beziehen, mit Indizes versehen sein, um sie von den Buchstaben zu unterscheiden, welche sich auf den farblosen Teil der Gallerte jenseits der Grenzfläche beziehen.

Da in jedem Moment durch alle Querschnitte der Röhre der gleiche Strom fliesst, so muss:

$$n'(U'+V') = n(U+V).$$

Da aber:

$$U' = U,$$

so folgt:

$$\frac{n}{n'} = \frac{U'}{U'+V'} \times \frac{U+V}{V} = \frac{1-p'}{1-p}$$

und:

$$\frac{V'}{V} = \frac{n}{n'} \times \frac{V'}{U'+V'} \times \frac{U+V}{V} = \frac{p'(1-p)}{p(1-p')}.$$

Die Konzentration der Salze in den zwei Teilen der Gallerte stehen also in demselben Verhältnis, wie die Überführungszahlen der korrespondierenden Kationen; ferner sind die wirksamen Geschwindigkeiten des gemeinsamen Anions zu beiden Seiten der Grenze direkt proportional ihren Überführungszahlen und umgekehrt proportional den Überführungszahlen der entsprechenden Kationen. Da $\frac{p'(1-p)}{p(1-p')} = \frac{u v'}{u' v}$, und da v und v' praktisch gleich gesetzt werden können, so kann die zweite von diesen

Regeln einfacher, wenn auch nicht vollständig genau, in die Gestalt $V'/V = u/u'$ gebracht werden, oder mit Worten: die wirksamen Geschwindigkeiten des gemeinsamen Anions sind umgekehrt proportional den spezifischen Geschwindigkeiten der entsprechenden Kationen.

Diese Schlüsse lassen sich durch chemische Analyse etwa in folgender Art verifizieren: Nachdem das genaue Verhältnis der Geschwindigkeiten der *K*- und *Cl*-Ionen, mit Hilfe von zwei gefärbten Indikatoren, in der gewöhnlichen Weise bestimmt worden ist, wird an einem Rohre von passender Länge und bedeutendem Inhalt mit einer Feile der Punkt vermerkt, wo sich diese (oder zwei andere) Indikatoren treffen müssen. Das Rohr wird darauf mit *KCl*-Gallerte gefüllt und mit den beiden Endgefässen verbunden, wobei dieses Mal in beiden Kupfersulfatlösung enthalten ist. Man verwendet eine Kupferanode und eine Platinkathode. Während des Versuches schreiten wie gewöhnlich zwei Grenzflächen durch das Rohr, von denen aber nur die eine sichtbar ist, nämlich die zwischen *KCl* und $CuCl_2$. Diese Grenzfläche wird indes die andere, d. h. die zwischen *KCl* und K_2SO_4, an der vorher markierten Stelle treffen; der Strom muss unterbrochen werden, wenn die blaue Grenzfläche diesen Punkt erreicht. An der Kathode werden sich so viele Milligramme Äquivalente Kupfer ausgeschieden haben, wie ursprünglich insgesamt im ganzen Rohre Milligramme Molekel von *KCl* vorhanden waren; diese Thatsache kann zur Prüfung der Genauigkeit des Versuches dienen. Dass es sich in der That so verhält, geht klar aus dem Faktum hervor, dass durch den Querschnitt des Rohres, wo die beiden Grenzflächen sich treffen, alle ursprünglich vorhanden gewesenen *K*-Ionen in der einen Richtung, und alle ursprünglich vorhanden gewesenen *Cl*-Ionen in der anderen Richtung durchtreten müssen, aber nur diese. Diese geben zusammen die gleiche Anzahl, wie die insgesamt vorhandenen *K*-Ionen oder ursprünglichen *KCl*-Molekeln. Man schneidet darauf das Rohr sofort nach Beendigung des Versuches an der markierten Stelle entzwei und analysiert den Inhalt von jedem Teile getrennt, wobei in dem zur Anode näher liegenden Teile *Cl* und *Cu*, und in dem anderen SO_4 und *K* bestimmt werden. Die Resultate können kontrolliert werden durch Bestimmung des *Cl*, welches in die Anodenzelle, und des *K*, welches in die Kathodenzelle hineingewandert ist. Die Resultate geben direkt den Wert von n' für beide Enden des Rohres; mit diesem kann der Wert des ursprünglichen n verglichen werden. Die relativen spezifischen Geschwindigkeiten (u/v) für *Cu* und *Cl* und für *K* und SO_4 lassen sich aus den Überlegungen über den Austausch an dem Anoden-, resp. dem Kathodenende bestimmen; da

ferner die relativen Geschwindigkeiten von K und Cl bekannt sind — insofern als sie den Treffpunkt der Grenzen bestimmen —, so können die spezifischen Geschwindigkeiten für alle vier Ionen miteinander verglichen werden.

Es wurde ein derartiger Versuch ausgeführt, indes war die Genauigkeit der analytischen Resultate bis zu einem gewissen Grade durch unvorhergesehene Schwierigkeiten, welche im Laufe der Arbeit auftraten, unmöglich gemacht; sie waren zum Teil durch die Gegenwart von Gelatine in den Lösungen des Röhreninhaltes, zum Teil durch die Bildung von Kupferchlorür in der Anodenzelle und an der Anode selbst bedingt. Diese Bildung von Kupferchlorür ist inzwischen auch bei anderen Versuchen beobachtet worden; man kann dasselbe als weisse Kruste auf der Anode sehen, wenn diese mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird; diese Bildung verursacht, dass die Anode weniger als berechnet an Gewicht verliert und nicht wie gewöhnlich mehr. Ich beabsichtige, den oben beschriebenen Versuch zu wiederholen, wobei alle Vorsichtsmassregeln, von denen die Genauigkeit abhängen kann, ergriffen werden sollen. Vorläufig kann ich nur sagen, dass die Versuche, obgleich ganz roh, doch voll und ganz die Theorie zu bestätigen scheinen. So z. B. zeigen die Versuche, wie auch zu erwarten war, dass an der KCl/K_2SO_4-Grenze eine nur sehr kleine Konzentrations- und Geschwindigkeitsänderung von K auftritt, dass aber bei der blauen Grenze das Cl seine Geschwindigkeit angenähert verdoppelt und seine Konzentration auf ca. zwei Drittel vermindert. Diese Zahlen, welche nur rohe Annäherungen sind, stimmen nach der bereits mitgeteilten Formel mit der Überführungszahl von Chlor (p') in $CuCl_2$ von 0·67, wobei dieser Wert in $KCl(p)$ zu 0·5 angenommen ist. Dem Verfasser sind keine Hittorfschen Versuche mit $CuCl_2$ bekannt, aber nach anderen Chloriden und anderen Kupfersalzen zu urteilen, kann der Wert für p' nicht sehr abweichend sein.

Einzelheiten in der Versuchsanordnung.

Folgende Thatsachen mögen zusammen mit den bereits erwähnten in betreff derjenigen Versuche noch erwähnt werden, deren Resultate in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt sind.

Gelatine. Die geringe Leitfähigkeit derselben wurde bereits erwähnt; als weiterer Beweis, dass die Verunreinigungen keinen Einfluss haben, mag noch dienen, dass praktisch kein Unterschied in den Werten von u/v zu beobachten ist für die gleiche Konzentration desselben

Salzes, wenn einmal die Gallerte wie gewöhnlich 12% Gelatine oder das andere Mal nur die Hälfte davon enthält.

Salze. Die verwendeten Salze wurden alle umkrystallisiert und waren, was man im allgemeinen rein nennt. Es wurde indes keine spezielle Reinigung vorgenommen, da das nächste Ziel eher darin bestand, die Methode vorläufig zu probieren, als möglichst genaue quantitative Resultate zu erhalten.

Gallerte. Die Gallerte wurden folgendermassen hergestellt. Die erforderliche Menge des Salzes wurde in einem Becherglas abgewogen, in Wasser gelöst und in ein 50 ccm-Fläschchen, welches mit Stöpsel versehen war und 6 g Gelatine in kleinen Stückchen enthielt, hineingespült. Die Flasche wurde so lange erwärmt, bis die Gelatine geschmolzen war, worauf Wasser bis zur Marke hinzugefügt, das Ganze durchgeschüttelt und abgekühlt wurde. Darauf wurde das genaue Volum mit Wasser eingestellt, von neuem erwärmt und sorgfältig durchgemischt, worauf die Gallerte fertig zum Gebrauch war. Für jeden Versuch wurde sie immer frisch hergestellt. Bei den Versuchen mit Lithiumchlorid, welches sehr zerfliesslich ist, wurde die berechnete Menge des Karbonats mit allen Vorsichtsmassregeln in einem kleinen Überschuss von Salzsäure aufgelöst und das Chlorid neutral gemacht durch Eindampfen und Trockene bis zu ca. 150°. Die Gallerten waren im geronnenen Zustande im Rohre alle wasserklar und durchsichtig; ausgenommen ist die doppeltnormale Lithiumsulfatgallerte, welche in der Flasche ganz schwach opaleszent war. Die Schmelzpunkte waren keineswegs bei allen Gallerten dieselben, indes waren alle Gallerten bei der verwendeten Temperatur erstarrt.

Temperatur des Bades. Diese war in allen Fällen sehr nahe 18°; das Mittel in jedem Versuch liegt eher unter, als über dieser Temperatur. Die äussersten Schwankungen während eines Versuches überstiegen nicht 0·5° über oder unter 18° und waren im allgemeinen noch geringer.

Lösungen in den Zellen. Diese waren stets normal, d. h. die Anodenzelle enthielt $^1/_2\,CuSO_4$ in Grammen pro Liter und die Kathodenzelle $^8/_{18}\,K_2CrO_4 + {^1/_{18}}\,K_2Cr_2O_7$ in Grammen pro Liter. Jede Zelle enthielt je 100 ccm.

Die Röhre. Es wurde ein und dieselbe Röhre bei allen Versuchen verwendet. Deren Enden waren glatt abgeschnitten und ihre Lumen auf der ganzen Länge gleichmässig. Ihre Länge betrug 15 cm; ihr Querschnitt (A) wurde durch Auswägen des Inhaltes mit Quecksilber genau bestimmt und betrug 0·0378 qcm. Das Rohr wurde in halbe cm

geteilt, und zwar auf zwei gegenüberliegenden Seiten, um die Parallaxe zu vermeiden. Die Skalenteile wurden mit roter Farbe ausgefüllt; sie waren leicht durch das Wasser hindurch gegen den Porzellanboden des Wasserbades zu sehen. Es war ganz leicht möglich, nach Augenmass die $^1/_2$ mm zu schätzen, indes wurden nur die Ablesungen zum Ziehen der Kurven verwendet, bei denen gerade die Grenzfläche einen Skalenteil passierte. Die Wände des Rohres waren dicker als erwünscht gewesen wäre, da es von Wichtigkeit ist, einen möglichst guten thermischen Ausgleich zwischen der Gallerte und dem Bade zu ermöglichen. Ein Stück von ca. $1^1/_2$ cm an jedem Ende des Rohres war infolge der Verbindung mit den Elektrodenzellen undurchsichtig, so dass nach Beginn des Versuches nicht früher Ablesungen gemacht werden konnten, als nachdem die Grenzflächen diese Strecke durchlaufen hatten.

Die Batterie, welche verwendet wurde, bestand aus 48 Zink | Kalilauge | Kupferoxyd-Zellen, welche, hintereinander geschaltet, ca. 40 Volt gaben. Sie ist sehr konstant, sowohl während des Gebrauches, als auch offen, selbst wenn sie mehrere Monate unbenutzt steht. Die Stromstärke bei den Versuchen variierte zwischen 2 bis ca. 13 Milliampère.

Die Dauer eines Versuches vom Schliessen des Stromes bis zum Zusammentreffen der Grenzflächen schwankt von ca. drei Stunden bis mehr als sieben. Während der ganzen Zeit wurde das Rohr beobachtet. Die Zeitablesungen wurden auf eine Viertelminute genau gemacht.

Versuchsergebnisse.

Die Tabelle 1 giebt in der ersten Reihe die verwendeten Salze, wobei gleichzeitig die Formel die Menge angiebt, welche in Grammen pro Liter zur Herstellung einer normalen Lösung erforderlich ist, d. h. einer Lösung, in welcher $n = 1$ ist. Die Werte von n, welche in der zweiten Reihe gegeben sind, beziehen sich auf die Anzahl Formelgewichte in Grammen pro Liter. In der dritten Reihe sind die Verhältnisse u/v mitgeteilt, welche aus den beobachteten Treffpunkten der blauen und gelben Grenzlinien berechnet sind. In einem Falle indes, nämlich bei der halbnormalen KCl-Lösung, wurde die letzte Ablesung verworfen und das Verhältnis aus den unmittelbar vorangehenden Ablesungen berechnet; dieser Versuch, welcher sonst zu den genauesten bezüglich der Konstanz von u/v gehörte, misslang kurz vor Schluss durch eine Unregelmässigkeit, welche einen deutlichen Einfluss auf den Treffpunkt hatte, da sie die Grenzflächen verdarb und die Schichtbildung um 1 mm verschob. Dieses war der einzige Fall dieser Art. In der vierten Reihe

Tabelle 1.

Versuchsresultate.

Salz	n	$\frac{u}{v}$	$\frac{v}{u+v}$	p	$\frac{C\eta}{An(U+V)}$
NH_4Cl	1	1·041	0·490	0·508—0·517 (H)	1·005
KCl	0·5	1·021	0·495		1·017
	1	1·041	0·490	0·503—0·516 (H)	1·032
	3	1·069	0·483		1·014
$NaCl$	0·5	0·671	0·598		1·023
	1	0·681	0·595	0·622—0·648 (H)	1·013
	2	0·703	0·587		1·022
$LiCl$	0·5	0·456	0·687	0·674—0·773 (K)	1·004
	1	0·471	0·680		1·013
$^1/_2 K_2SO_4$	0·5	1·143	0·467	0·498—0·499 (H)	1·002
	1	1·143	0·467		0·951
$^1/_2 Na_2SO_4$	0·5	0·765	0·567	0·634—0·641 (H)	1·005
	1	0·765	0·567		0·950
$^1/_2 Li_2SO_4$	0·5	0·538	0·650		1·021
	1	0·508	0·663	0·595—0·649 (K)	1·006
	2	0·515	0·660		0·907
$^1/_2 MgSO_4$	0·5	0·463	0·684		0·942
	1	0·422	0·703	0·656—0·762 (H)	0·861
	2	0.442	0·693		0·807

sind die Resultate, als Verhältnis $\frac{v}{u+v}$, ausgedrückt, d. h. als die Überführungszahlen der Anionen; sie können direkt mit den entsprechenden Werten, die nach der indirekten Hittorfschen Methode für wässerige Lösungen erhalten sind, verglichen werden. Diese letzteren sind unter p in der fünften Reihe gegeben, wobei der Name des Experimentators (Hittorf oder Kuschel) durch den Anfangsbuchstaben angedeutet ist. Um streng vergleichbar zu sein, mussten diese Werte für die gleichen Konzentrationen genommen werden; da aber diese Zahlen in den meisten Fällen nicht zu erhalten sind, so sind die Grenzwerte von p gegeben, wobei der Wert für die verdünnteste Lösung an erster Stelle steht. Für die meisten Salze beziehen sich diese Grenzwerte von p auf Konzentrationen ausserhalb der bei den Gallertversuchen verwendeten, so dass man annehmen darf, dass die Konzentrationen der Gallertversuche innerhalb dieser Grenzwerte liegen. Zwei Punkte müssen betont werden. Erstens die Thatsache, dass, während die Versuche des Verfassers für Lithium- und Magnesiumsalze innerhalb der Grenzwerte

von p fallen, die von ihm gefundenen Werte für Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze kleinere Überführungszahlen des Anions ergaben, als der kleinste von Hittorf gefundene Wert. Die zweite Thatsache besteht darin, dass die neu bestimmten Werte für die Chloride ein wenig mit steigender Konzentration abzunehmen scheinen, während bei den Hittorfschen Werten die entgegengesetzte Tendenz zu bemerken ist. Es besteht indes im allgemeinen eine grosse Ähnlichkeit, wie aus dem Vergleich der beiden Reihen hervorgeht. Die letzte Reihe giebt die Werte von $\frac{C\eta}{An(U+V)}$; zu deren Berechnung sind alle Grössen in C. G. S.-Einheiten ausgedrückt. Wie bereits erläutert wurde, kann die Annäherung dieses Wertes an die Einheit als Prüfstein für die Methode dienen; wie ersichtlich, ist im grossen und ganzen das Resultat befriedigend, bloss die stärkeren Sulfatlösungen geben zu geringe Werte. Es ist bemerkenswert, dass Magnesiumsulfat, welches bloss zwei zweiwertige Ionen besitzt, selbst in der verdünntesten von den verwendeten Lösungen sich abnorm verhält, obgleich es offenbar bei noch grösseren Verdünnungen sich normal verhalten würde. Es wurde bereits betont, dass es gerade Salze von zwei- und vielwertigen Ionen sind, welche immer am schlechtesten mit der Theorie übereinstimmen.

Zur Berechnung der Zahlen dieser letzten Reihe war es erforderlich, genau vergleichbare Werte für die Stromstärke und die Geschwindigkeit zu erhalten. Nun sind diese Werte, wie sie direkt in einem Versuch erhalten werden, nicht vergleichbar, da C sich auf die Stromstärke in jedem gegebenen Moment bezieht, während U und V die mittleren Geschwindigkeiten für eine längere Zeitperiode darstellen; es wurde bereits mitgeteilt, dass sowohl der Strom, wie die Geschwindigkeit stetig mit der Zeit abnehmen mit einer Geschwindigkeit, welche von der speziellen Natur und der Konzentration der Gallerte abhängt. Man muss also entweder einen Wert für die mittlere Stromstärke finden oder die Geschwindigkeitswerte zu jeder beliebigen Zeit kennen. Beide Methoden wurden versucht. Bei Anwendung der ersten wurde die mittlere Stromstärke aus dem Flächeninhalt der Strom-Zeitkurve berechnet, da die fraglichen Grössen zu gering waren, um mit Hilfe eines Voltameters gemessen werden zu können. Diese Methode wurde bei allen Versuchen mit Ausnahme der mit Lithium- und Magnesiumsulfat angewendet; ich fand, dass in allen Fällen der Wert für die mittlere Stromstärke ziemlich genau bei dem Punkte erreicht wurde, wo die Indikatoren die Hälfte ihres Weges zurückgelegt hatten. Beim Lithium- und Magnesiumsulfat blieben die Stromstärke und die Ge-

schwindigkeiten so konstant, dass die obige Annahme kaum einen merklichen Fehler verursachen kann. Die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen sind auf diese Weise berechnet[1]).

Die andere Art der Berechnung, welche eine weit strengere Prüfung der experimentellen Methode ist, wurde nur auf zwei Fälle angewendet, indes mit befriedigendem Resultat. Die Werte von $U+V$ zu beliebigen Zeitmomenten während des ganzen Versuches wurden dadurch bestimmt, dass Tangenten an eine Kurve gelegt wurden, welche dadurch erhalten war, dass die Summen der Längen der beiden gefärbten Teile der Röhre in ihrer Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen wurden. Die Zeit-Stromkurve gab die entsprechenden Werte für die Stromstärke. Es wurde auf diese Weise eine ganze Reihe von Werten für das Verhältnis $\frac{C}{U+V}$ erhalten; diese waren für halbnormale KCl innerhalb

[1]) Eine ziemlich häufige Erscheinung bei den Versuchen soll hier noch erwähnt werden. Auf den ersten Anblick müsste man annehmen, dass sie höchst störend auf die Versuche wirken muss, was jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Gegen das Ende eines Versuches treten leicht in der Gallerte Risse auf, welche wie kleine Blasen oder Sprünge aussehen. Sie treten selten auf, bevor die Grenzflächen den grössten Teil ihrer Wanderung hinter sich haben, und meistens erscheinen sie in der Nähe der Mitte des Rohres. Bei vielen Versuchen erscheinen sie überhaupt nicht, wenn aber ein Riss entsteht, so hat er das Bestreben, sich in einer sehr ausgesprochenen Weise zu verbreiten. Dieses Auftreten der Sprünge verursacht in erster Linie eine Abnahme der Stromstärke, und das erste Auftreten ist leicht aus der Zeit-Stromkurve festzustellen, selbst wenn keine betreffenden Bemerkungen an der Stelle gemacht worden wären, was indes nie versäumt wurde. Diese Sprünge haben indes einen sehr kleinen, wenn überhaupt merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Grenzflächen; das Verhältnis derselben (u/v) wird absolut nicht beeinflusst. Es ist in der That auffallend, mit welcher ruhigen Indifferenz diese Risse von den fortschreitenden Farbengrenzen behandelt werden, und wie sehr damit das Verhalten der Galvanometernadel kontrastiert. Diese Erscheinungen lassen sich erklären unter der Voraussetzung, dass die Sprünge die Stromstärke verringern, indem sie den Wert von A vermindern, während die Stromdichten (C/A) und folglich die wirklichen Geschwindigkeiten, ebenso wie ihr Verhältnis unbeeinflusst bleiben. In dem Falle, wo es sich um die Prüfung der Gleichung handelt, welche den ursprünglichen und allein bekannten Wert von A enthält, muss natürlich der Versuch als beendet angesehen werden, sobald ein Sprung auftritt; andererseits kann aber, wo es sich um die Bestimmung u/v (oder von p) handelt, der Versuch wie gewöhnlich festgesetzt werden, bis die Grenzen sich begegnen. Diese Vorschriften wurden in allen Fällen beachtet. Das Auftreten von derartigen Sprüngen in der Gelatine wird bereits von Lodge (loc. cit.) erwähnt. Ihre Ursache konnte nicht sicher festgestellt werden. Ob sie bei einem bestimmten Versuch auftreten oder nicht, scheint rein zufällig zu sein.

1 % konstant und für doppeltnormales *KCl* nahezu, aber nicht ganz ebenso übereinstimmend. Die mittleren Werte entsprachen den Zahlen 1·015, resp. 1·002 für $\frac{C\eta}{An(U+V)}$, an Stelle von 1·017 und 1·014, welche nach der anderen Methode gefunden wurden und in der Tabelle angeführt sind.

Tabelle 2.

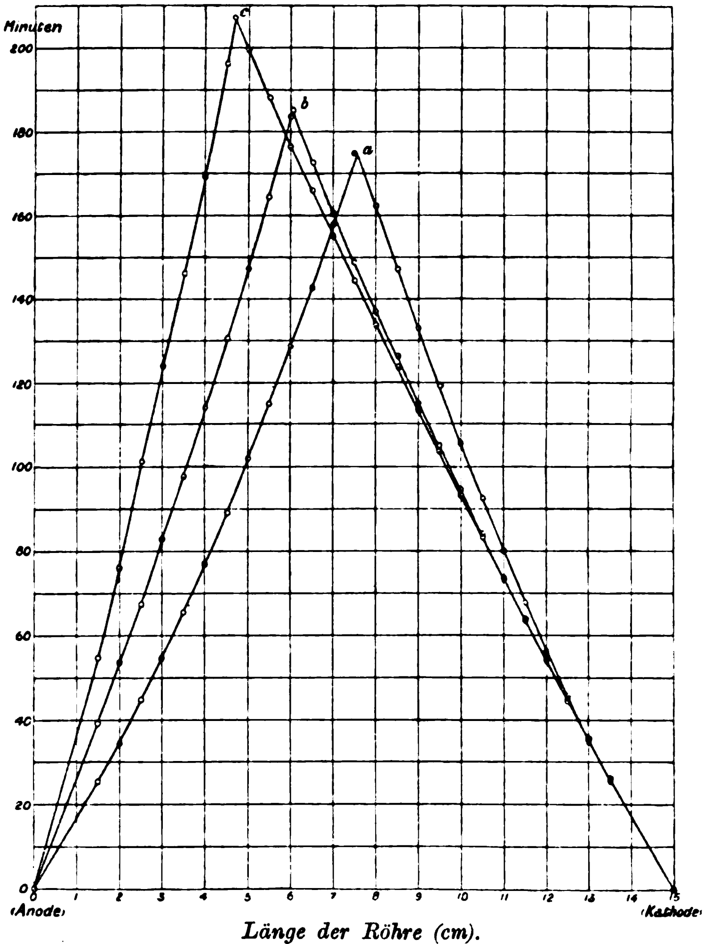
Relative Geschwindigkeiten der Ionen.

	Chloride			Sulfate			*Kohlrausch*		
	$n = 0.5$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 0.5$	$n = 1$	$n = 2$	1879	1885	1893
K	100	100	100	100	100	—	100	100	100
Na	65·7	65·4	65·8	66·9	66·9	—	65	62	68
Li	44·7	45·2	—	47·1	44·4	45·2	44	46	55
NH_4	—	100	—	—	—	—	98	96	100
$^1/_2 Mg$	—	—	—	40·5	36·9	38·7	—	—	—
Cl	97·9	96·1	93·6	—	—	—	102	104	105
$^1/_2 SO_4$	—	—	—	87·7	87·7	87·7	—	—	—

In der Tabelle 2 sind die Resultate derselben Versuche in einer solchen Form zusammengestellt, dass die spezifischen Geschwindigkeiten der verschiedenen Ionen miteinander und mit den von Kohlrausch berechneten Werten verglichen werden können. Aus den gefundenen Werten $\frac{u(K)}{v(Cl)}$ und $\frac{u(Na)}{v(Cl)}$ kann natürlich der Wert von $\frac{u(Na)}{u(K)}$ bestimmt werden, und desgleichen mit den übrigen Ionen. Setzt man $u(K)$ bei allen Konzentrationen gleich 100, so erhält man vergleichbare Werte. Diese sind für die verwendeten Chloride und Sulfate mitgeteilt. Unter der Rubrik „Kohlrausch" stehen in drei Reihen die relativen Werte für die von ihm gefundenen spezifischen Geschwindigkeiten der gleichen Ionen; sie sind ebenfalls auf $u(K) = 100$ reduziert. Die Zahlen in der ersten Reihe entsprechen den spezifischen Geschwindigkeiten, wie sie von ihm im Jahre 1879 (Ann. Phys. Chem. **6**, 172) durch Extrapolation bis zur äussersten Verdünnung aus Versuchen mit Lösungen, welche stärker als halbnormal waren, berechnet wurden. Die Zahlen in der zweiten Reihe entsprechen den Geschwindigkeiten, wie sie von ihm im Jahre 1885 (Ann. Phys. Chem. **26**, 214) für zehntelnormale Lösungen mitgeteilt wurden. In der letzten Reihe stehen endlich die wohlbekannten spezifischen Geschwindigkeiten bei unendlicher Verdünnung, wie sie von ihm im Jahre 1893 (Ann. Phys. Chem. **50**,

408) durch Extrapolation aus den Zahlen seiner letzten Arbeit über ausserordentlich verdünnte Lösungen berechnet wurden.

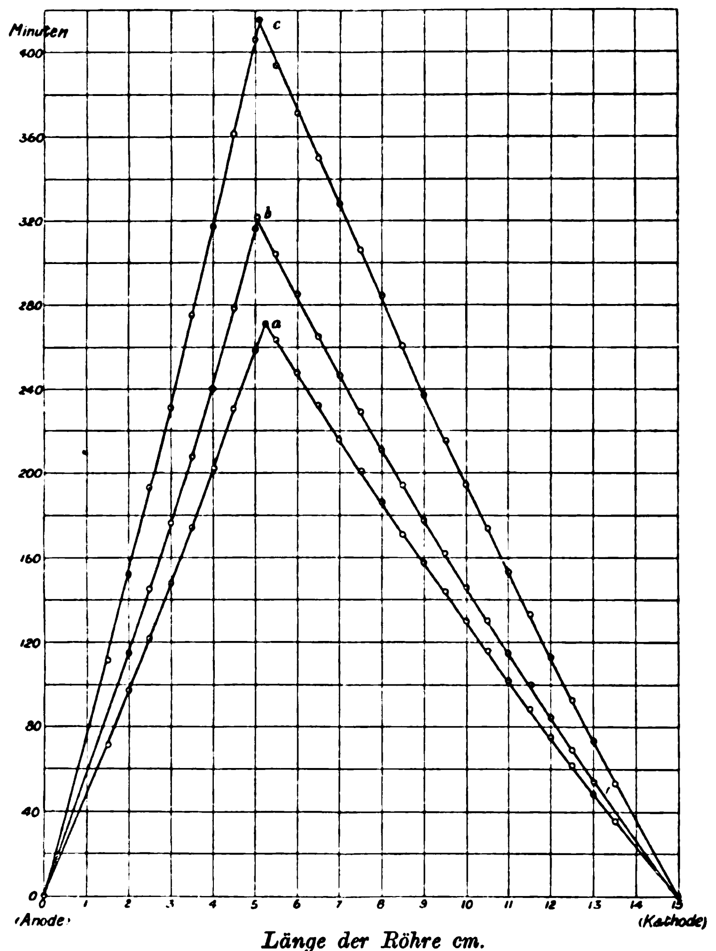
Die im ersten Teile dieser Abhandlung mitgeteilten theoretischen Überlegungen zeigen, dass man keine vollständige Übereinstimmung zwischen den Werten für dasselbe Ion in den verschiedenen Kolumnen



Länge der Röhre (cm).
$^1/_2$-normale Lösungen von KCl (a), NaCl (b), LiCl (c).
Fig. 3.

dieser Tabelle erwarten darf. In allgemeinen Zügen darf man indes eine Übereinstimmung doch voraussehen, und diese besteht in der That zweifelsohne. Die Übereinstimmung der Zahlen des Verfassers mit den Kohlrausch'schen Werten vom Jahre 1879 ist besser, als mit seinen späteren Bestimmungen, wie natürlich auch zu erwarten ist, da die

ersteren aus Leitfähigkeitsbestimmungen an normalen und $^1/_2$-normalen Lösungen abgeleitet worden sind. Dieses ist sicher der Fall und ist besonders bemerkbar in den Zahlen für Lithium. Der einzige auffallende Unterschied tritt auf, wenn man die relativen Werte der Kathionen und Anionen vergleicht; der Unterschied würde noch deutlicher sein,



Länge der Röhre cm.

$^1/_2$-normale (a), normale (b) und doppeltnormale (c) $(Li_2SO_4)_2$-Lösungen.

Fig. 4.

wenn man das SO_4-Ion in die Kohlrauschsche Reihe aufnehmen würde, indes hat er es selbst ausgeschlossen. Diesem Unterschied liegt indes dieselbe Ursache zu Grunde, welche beim Vergleich der erhaltenen Resultate mit den Hittorfschen Überführungszahlen erwähnt wurde;

Kohlrausch basiert ja seine Rechnungen auf den Hittorfschen Wert von *p* in *KCl*.

Das beste Bild von den direkt beobachteten Zahlen, auf welche die Werte des Verfassers basiert sind, geben die Kurven der Figuren 3 und 4.

Fig. 3 zeigt die Kurve für $^1/_2$-normale Lösungen der Chloride von Kalium, Natrium und Lithium; Fig. 4 die Kurven für die drei Konzentrationen des Lithiumsulfats. In allen diesen Figuren stellt die rechte Seite der Kurve das Fortschreiten der gelben Grenze, d. h. der Anionen dar, während die linke Seite das gleichzeitige Fortschreiten der blauen Grenze, d. h. der Kathionen, repräsentiert. Die allmählich geringer werdende Entfernung zwischen dem linken und dem rechten Teil der Kurven stellt die Länge der farblosen Gallerte dar, welche im Anfang das ganze Rohr ausfüllt und allmählich immer kürzer und kürzer wird, bis sie im Scheitel der Kurve verschwindet. Die Kurve, welche der Abnahme der Geschwindigkeit (und der Stromstärke) entspricht, hängt, wie ersichtlich, von der Natur des verwendeten Salzes ab, sie ist am stärksten ausgesprochen bei den besten Leitern (*KCl*) und verschwindet fast vollständig bei den schlechtesten (Li_2SO_4). Fig. 3 zeigt den regelmässigen Einfluss der Konzentrationszunahme, durch welche der Dissociationsgrad (x) und infolgedessen die Werte der wirksamen Geschwindigkeiten (U und V) abnehmen.

Wie bereits erwähnt, erscheint der Scheitelpunkt in der Kurve für $^1/_2$-norm. *KCl* ein wenig verschoben, was auch in der Fig. 3 zu ersehen ist; bezüglich der Fig. 4 mag bemerkt sein, dass die letzten Ablesungen der gelben Grenze ein wenig ungenau waren; die Versuche gehörten zu den sehr lange dauernden und mussten bei Gaslicht beendet werden.

Zum Schlusse ist es dem Verfasser ein Bedürfnis, seinem Kollegen Prof. T. R. Lyle für seine vielfachen freundlichen Ratschläge und praktischen Unterstützungen den wärmsten Dank auszusprechen.

Ueber die Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Belichtung.

Von

Oscar Knoblauch[1]).

Die Eigenschaft, eine elektrostatische Ladung bei Belichtung zu verlieren, ist wohl an einer Reihe von Körpern beobachtet worden, jedoch ohne dass einerseits der Grund dieser Zerstreuung festgestellt, und ohne dass andererseits die Eigentümlichkeit aufgeklärt worden ist, dass stets nur eine negative, dagegen nie eine positive Ladung bei der Belichtung verschwindet. — Die im nachstehenden mitgeteilten Versuche habe ich angestellt, um eine grössere Anzahl von Substanzen auf ihr photoelektrisches Zerstreuungsvermögen zu untersuchen, und um dann an der Hand des so erweiterten Beobachtungsmateriales einen Erklärungsversuch des Zerstreuungsvorganges zu wagen.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Körper wurde in erster Linie auf ihre Lichtempfindlichkeit Rücksicht genommen. Die Untersuchung ergab als Resultat, dass eine grosse Anzahl lichtempfindlicher Körper die elektrische Ladung zerstreuen, ohne dass jedoch Lichtempfindlichkeit und elektrisches Zerstreuungsvermögen stets Hand in Hand gehen. Letztere Eigenschaft scheint vielmehr wesentlich an die Fähigkeit gebunden zu sein, durch den Sauerstoff der umgebenden Luft oxydiert werden zu können.

Eine ausführliche Begründung dieser Annahme soll im zweiten Teile (siehe S. 533) der Arbeit gegeben werden, wo auch die vorhandene

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung der ersten Hälfte der Beobachtungsresultate ist bereits auf der 70. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf am 22. Septbr. 1898 (vergl. Verhandlungen, 2. Teil I, 76. 1899), ein kurzes Referat über die vorliegende Abhandlung auf der Hauptversammlung 1899 der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Göttingen am 27. Mai 1899 (vergl. Zeitschr. für Elektrochemie 6) gemacht worden.

Ich möchte die ausführliche Veröffentlichung nicht beginnen, ohne dankbar der Unterstützung zu gedenken, die mir Herr Dr. M. Herschkowitsch (zur Zeit in Jena) bei der Anstellung der Vorversuche im Sommersemester 1898 hat zu Teil werden lassen.

Litteratur des in Rede stehenden Erscheinungsgebietes Berücksichtigung finden soll. Mit Hilfe der Theorie der elektrisch geladenen Ionen ergiebt sich dann eine Erklärung des Zerstreuungsvorganges.

In dem zunächst folgenden ersten Teile soll die benutzte Beobachtungsmethode beschrieben, und es mögen die Beobachtungsresultate ohne weiteren Kommentar mitgeteilt werden.

Der dritte Teil (siehe S. 542) enthält einige mit dem Gegenstande der Arbeit in loserem Zusammenhange stehende „Zusätze", wie die Erklärung des sogenannten Hallwachs-Phänomens und die eventuelle Verwendbarkeit der Untersuchung der photoelektrischen Zerstreuung zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen.

I. Beobachtungsmethode und Beobachtungsresultate.

Die Beobachtungsmethode war die von Elster und Geitel[1]) u. a. verwendete. Die zu untersuchenden festen Substanzen befanden sich auf einem oxydierten Eisenblech und in leitender Verbindung einerseits mit dem Erdboden, andererseits mit dem einen Quadrantenpaare eines Quadrant-Elektrometers. Das andere Quadrantenpaar war zur Erde abgeleitet, während die Nadel des Elektrometers durch eine Zambonische Trockensäule geladen war. — Die zu untersuchenden Lösungen befanden sich in einem flachen Glasgefäss; eintauchende Platindrähte bewerkstelligten die Verbindung mit dem Elektrometer.

Die Substanz war von einem zur Erde abgeleiteten Blechkasten umschlossen, durch dessen Boden der Träger der Substanz frei hindurch ging, und dessen schräger Deckel einen durch eine dünne Gipsplatte bedeckten Ausschnitt besass. Durch die Gipsplatte hindurch geschah die Belichtung mit Hilfe einer elektrischen Bogenlampe, während durch einen zweiten Deckel ohne Ausschnitt die Belichtung abgeschnitten werden konnte.

Um elektrische Störungen seitens der Lampe nach Möglichkeit von der Substanz fernzuhalten, war die Lampe und die Elektrometer-Zuleitungen mit abgeleiteten Metallhüllen umgeben, und war auch die Gipsplatte noch mit einem abgeleiteten Drahtnetz bedeckt.

Etwa $^1/_2$ cm über dem zu untersuchenden Körper befand sich horizontal ein eisernes Drahtnetz von ungefähr 2·5 mm Maschenweite, das mit Hilfe einer Trockensäule geladen werden konnte. Die Spannung der Säule schätze ich auf 1000 bis 1200 Volt. Die Zuleitung von der Säule zum Drahtnetz ging mit Paraffin isoliert in den Blechkasten

[1]) Wied. Ann. 44, 724 (1891).



hinein. Paraffin wurde überhaupt mit gutem Erfolge zu allen Isolationen benutzt.

Die Beobachtungen geschahen in der Weise, dass zunächst die Substanz in den Blechkasten hineingegeben und das Drahtnetz geladen wurde. Bei geschlossenem Deckel des Blechkastens, aber unter gleichzeitigem Brennen der elektrischen Lampe, wurde dann die Erdleitung der Substanz aufgehoben und das Elektrometer mit Hilfe eines Ablesefernrohres beobachtet. Die Dauer der Beobachtung betrug im allgemeinen zwei Minuten. Die Einstellung des Apparates wurde nur dann als einwandfrei betrachtet und zu ferneren Beobachtungen verwendet, wenn bei geschlossenem Deckel, also in unbelichtetem Zustande während der Beobachtungsdauer von zwei Minuten, nur so geringe Elektrometerausschläge sich zeigten, wie sie durch unvermeidliche Isolationsfehler oder durch Störungen von seiten der elektrischen Lampe ihre Erklärung finden konnten. Hierauf wurde vom Beobachtungsplatz aus der Deckel des Blechkastens durch einen Schnurlauf geöffnet und dadurch den Lichtstrahlen der Zutritt zur Substanz gestattet. Zu bestimmten Zeiten nach Aufheben der Erdleitung wurde wiederum der Ausschlag des Elektrometers beobachtet. — Bei entgegengesetzter elektrischer Ladung des Drahtnetzes geschahen dann die Beobachtungen des Elektrometers in gleicher Weise bei unbelichtetem und belichtetem Zustande der Substanz.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers war eine solche, dass einer Ladung von 1 Volt ein Ausschlag von etwa 65—75 Skalenteilen entsprach.

Die Auswahl der zu untersuchenden Körper wurde nicht willkürlich getroffen, es wurde dabei vielmehr an die mehrfach hervorgehobene Thatsache angeknüpft, dass mit der lichtelektrischen Zerstreuung stets ein chemischer Vorgang verbunden ist[1]). Insofern derselbe unter dem Einfluss des Lichtes stattfindet, ist er als ein photochemischer zu bezeichnen. Aus diesem Grunde wurde auf das lichtelektrische Zerstreuungsvermögen eine Reihe von solchen Substanzen untersucht, die zu photochemischen Umsetzungen neigen, die also im gewöhnlichen Sprachgebrauche als lichtempfindlich bezeichnet werden. Unter den untersuchten Körpern befindet sich eine grössere Anzahl von Farbstoffen. — In geringerer Zahl sind lichtempfindliche Stoffe schon von Cantor (l. c.) und von G. C. Schmidt[2]) untersucht worden.

[1]) W. Hallwachs, Wied. Ann. 33, 309 (1888). — M. Cantor, Sitzungsber. der k. Akad. Wien 102, II A, 1188 (1893).

[2]) Wied. Ann. 64, 708 (1898).

Bei allen untersuchten Körpern wurden mindestens zwei voneinander unabhängige Beobachtungsreihen angestellt. Von den Beobachtungsreihen seien nur zwei ausführlich mitgeteilt: einerseits für einen Körper, der elektrisches Zerstreuungsvermögen für eine negative Ladung besitzt, andererseits für einen Körper, bei dem dies nicht der Fall ist.

Bei allen anderen anzuführenden Körpern werde nur der Elektrometerausschlag angegeben, der zur angegebenen Zeit nach dem Aufheben der Erdleitung beobachtet wurde, wenn bei Belichtung das Drahtnetz positiv, der untersuchte belichtete Körper selbst also negativ elektrisch geladen war. Bei keinem Körper konnte bei negativer Ladung im unbelichteten Zustande oder bei positiver Ladung im Lichte oder im Dunkeln ein Elektrometerausschlag beobachtet werden.

1. Antimontrisulfid:

	Dauer der Belichtung		Skalenteile des Elektrometerausschlages
Negative Ladung:	Unbelichtet	2 Min.	— 3
	belichtet	1 „	+ 63·5
		2 „	+ 125
	„	1 „	+ 57
		2 „	+ 114
	unbelichtet	2 „	— 1
	belichtet	1 „	+ 63
		2 „	+ 118
Positive Ladung:	unbelichtet	2 „	— 3
	belichtet	2 „	— 12·5
	„	2 „	— 8

2. Quecksilberoxyd:

Negative Ladung:	Unbelichtet	2 Min.	— 1
	belichtet	2 „	+ 9·5
	„	2 „	+ 4
	unbelichtet	2 „	— 2·5
	belichtet	1 „	+ 1
Positive Ladung:	Unbelichtet	2 „	— 7
	belichtet	2 „	— 12·5
	„	2 „	— 11

Bei negativer Ladung der untersuchten Körper[1]) wurden folgende Elektrometerausschläge beobachtet:

[1]) Da die Intensität der Zerstreuung unter Umständen von dem Alter der untersuchten Präparate abhängig zu sein scheint, so habe ich eine Reihe anorganischer Körper in frisch hergestelltem Zustande beobachtet. Herrn cand. chem. H. Helkenberg (zur Zeit in Leipzig), der eine grössere Anzahl derselben für mich dargestellt hat, bin ich hierfür zu besonderem Danke verpflichtet.



	Dauer der Belichtung	Elektrometerausschlag
Bleisulfid	1 Min.	395
Antimontrisulfid	1 „	61
Arsentrisulfid[1])	1 „	48
Schwefelsilber	1 „	400
Mangansulfür	1 „	133
Quecksilbersulfid	1 „	207
Zinnsulfür	1 „	92
Kupferchlorür	11 Sek.	400
Kupferbromür	1 Min.	222
Kupferoxydul	1 „	243
Kupferoxyd	1 „	117
Thalliumjodür	12 Sek.	400
Zinnhydroxydul	1 Min.	37
Bleijodid	1 „	152
Preussisch Blau	1 „	30
Hydrochinon in H_2O	1 „	158
Pyrogallol „ „	1 „	48
Rodinal „ „	1 „	32
Metol „ „	1 „	29
Glycin (fertiger phot. Entwickler)	1 „	28
Eikonogen, fest	1 „	32
Eikonogen in H_2O	1 „	19
Diphenylrosanilin	1 „	229
Triphenylrosanilin	1 „	121
Anilinviolett	1 „	186
Pararosanilin	1 „	95
Pararosanilin (Leukobase)[2])	1 „	79
Malachitgrün (Leukobase)	1 „	169
(Meta-)Nitranilin	1 „	32
Chrysanilin	1 „	35
Safranin	1 „	148
Phenosafranin	1 „	104
Erythrosin	1 „	40
Safrosin	1 „	57
Cöruleïn	1 „	23
Galleïn	1 „	69
Bismarckbraun	1 „	33
Congorot	1 „	118

[1]) Das Präparat von Arsentrisulfid zerstreute anfangs nicht; ein Stück Fliesspapier jedoch, das wie bei der photochemischen Untersuchung von Schönbein in eine ammoniakalische Lösung des Sulfides getaucht und dann getrocknet war, auf dem sich das Sulfid also in sehr feiner Verteilung und mit frischer Oberfläche befand, war deutlich lichtelektrisch empfindlich.

[2]) Mit der Untersuchung der Lichtempfindlichkeit der Leukobasen ist zur Zeit Herr stud. chem. Oskar Gros im physikalisch-chemischen Institute Leipzig beschäftigt.

	Dauer der Belichtung	Elektrometerausschlag
Nigrosin	1 Min.	176
Indigo	1 „	58
Methylenblau	1 „	125
Rose bengale	1 „	54
Brown pink	1 „	33
Cyanin	38 Sek.	400
Purpurin in H_2O	1 Min.	228
Curcumin, fest	1 „	27
Curcumin in alkalischem H_2O	1 „	124
Corallin in H_2O	1 „	50
Gummi guttae	1 „	47

Die Konzentration der benutzten Lösungen war nach Willkür gewählt.

Bleisulfid und Kupferbromür zeigten auch eine Zerstreuung, wenn längere Zeit ein Kohlensäurestrom zu ihrer Oberfläche zugeleitet worden war.

Eine mit Thioflavin gefärbte Stoffprobe[1]) zeigte einen Ausschlag von 23 Skalenteilen bei einer Belichtungsdauer von einer Minute.

Ferner wurden bei der gleichen Belichtungsdauer noch folgende kleinere Ausschläge beobachtet:

Silberoxyd	20	Skalenteile
Natriumsulfit in H_2O	17	„
Quecksilberjodür	12	„
Kadmiumsulfid	10	„
Resorcin[2]) in H_2O	10	„

Einen mittleren Ausschlag von 22 Skalenteilen zeigte eine Reihe von Handelspräparaten des Karmins[3]) (aus der Fabrik des Herrn Dr. F. Schoenfeld & Co. in Düsseldorf).

Von den Schoenfeldschen Präparaten zerstreuten die reinen Farbstoffe Gummiguttae, Karminlack II und Zinnober; in dem Zustande, wie sie zur Malerei verwandt werden, wo sie also mit Gummi arabicum angerieben sind, zerstreute nur Gummiguttae (Ausschlag 134 Skalenteile nach einer Minute), dagegen nicht die beiden anderen. Letztere That-

[1]) Diese Stoffprobe, sowie eine Reihe anderer Färbungen, die ich noch näher zu untersuchen gedenke, verdanke ich dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Herren Gutbier & Co. in Leipzig-Lindenau.

[2]) Die lichtelektrische Empfindlichkeit scheint eine wesentliche konstitutive Eigenschaft zu sein, indem Hydrochinon eine starke Zerstreuung aufwies, das mit demselben isomere Resorcin dagegen fast unempfindlich war.

[3]) Herr Dr. Fr. Schoenfeld hat mir eine Reihe von Farbstoffen, die in der Aquarellmalerei zur Verwendung kommen, in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Ich verfehle nicht, ihm hierfür auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank auszusprechen.



sache entspricht der Beobachtung von Elster und Geitel, dass Balmainsche Leuchtfarbe zerstreut, dass die Zerstreuung jedoch aufhört, wenn die Leuchtfarbe in Gelatine eingebettet ist[1]).

Keine Zerstreuung konnte ich feststellen bei: Zinksulfid, Fuchsin und Purpurin im festen Zustande (während die wässerigen Lösungen derselben lichtelektrisch empfindlich sind), Dinitrodimethylanilin, Diazoresorcin, Aurantia, Toluylenrot, Safrosin (freie Säure), brauner Krapp, Leitches-Blau, van Dyk-Braun, wolframsaures Calcium, Baryumplatincyanür, Zinnoxyd, Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul, Chininsulfat, Kaliumpermanganat sowohl in wässeriger Lösung (wie bereits Hallwachs beobachtete), wie auch im festen Zustande; Phenol in Wasser.

Aus den Beobachtungen anderer Forscher[2]) sei hervorgehoben:

Eine Zerstreuung beobachtete Stoletow[3]) bei Lösungen von Eosin, Fluoresceïn in Ammoniak, Fuchsin, Anilinviolett; Hallwachs[4]) u. a. für wässerige Lösungen von Fuchsin, Cyanin, Jodgrün, salpetrigsaurem Kalium, Ameisensäure, Anilin; G. C. Schmidt[5]) für Kupferoxyd, sowie für Methylviolett, Malachitgrün, Magdalarot, Eosin und einige ihrer Lösungen.

II. Theoretischer Teil.

Im vorstehenden sind die Ergebnisse der Beobachtung mitgeteilt; denselben seien nachstehend noch einige theoretische Schlüsse angefügt. Die Richtigkeit der ersteren bleibt bestehen, auch wenn die letzteren nach Herbeischaffung weiteren Beobachtungsmateriales mehr oder minder modifiziert werden müssten.

Die bisherigen Versuche[6]) einer Erklärung der Zerstreuung beschäftigen sich mehr mit der Diskussion der Zustands- und Bewegungsänderungen, welche die Lichtstrahlen auf den zerstreuenden Körper hervorrufen, als dass sie dem Grunde nachforschen, warum die Elektrizität zerstreut wird. Es ist wohl betont worden, dass die Zerstreuung stets

[1]) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **38**, 507 (1889).

[2]) Eine sehr übersichtliche Zusammenstellung und Besprechung des vorliegenden Beobachtungsmateriales findet sich bei E. Merrit, Science N. S. **4**, 853 u. 890 (1896).

[3]) Compt. rend. **106**, 1593 (1888).

[4]) Wied. Ann. **37**, 666 (1889).

[5]) Wied. Ann. **64**, 708 (1898).

[6]) E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **33**, 261 (1888). — E. Wiedemann, Wied. Ann. **35**, 255 (1888). — J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **41**, 174 (1890); **44**, 736 (1891); **55**, 697 (1895). — J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **37**, 356 (1894). — G. Jaumann, Wied. Ann. **55**, 657 (1895).

mit einem chemischen Umsatz verbunden ist[1]), es ist aber noch nicht festgestellt worden, worin dieser Umsatz besteht. Es fehlt somit noch die Bearbeitung und Beantwortung der Frage, welche Eigenschaften ein Körper haben muss, damit eine Zerstreuung der elektrostatischen Ladung im Lichte an ihm beobachtet werden kann.

Im folgenden möge der Versuch gemacht werden, den Zerstreuungsvorgang mit Hilfe der Theorie der elektrisch geladenen Ionen zu erklären und eine anschauliche Deutung seines Mechanismus zu geben. — Allgemeine Betrachtungen lassen es zunächst als naheliegend erscheinen, dass bei dem Zerstreuungsvorgange im allgemeinen nicht nur der zerstreuende Körper, sondern auch das umgebende Gas beteiligt ist; und die Ausnützung des vorliegenden Beobachtungsmaterials führt alsdann zu der Vermutung, dass der Sauerstoff der Luft hierbei eine wesentliche Rolle spielt.

A.

Erinnern wir uns der experimentellen Anordnung (siehe S. 528), so befand sich der belichtete Körper unterhalb eines elektrisch geladenen Drahtnetzes. Der Körper war also durch Influenz mit Elektrizität entgegengesetzten Vorzeichens beladen, und die Abnahme dieser Ladung wurde mit dem Elektrometer gemessen. Die Elektrizitätszerstreuung findet dabei in der Weise statt, dass Elektrizität vom belichteten Körper in das umgebende Gas übertritt und sich in der Richtung der elektrischen Kraftlinien des geladenen Drahtnetzes bewegt.

Legen wir dem folgenden die Theorie der elektrolytischen Leitung[2]) der Gase zu Grunde, so ist die Zerstreuung der elektrischen Ladung nur denkbar, wenn sich an dem belichteten Körper freie Ionen bilden und von ihm entfernen. Es mag dabei unentschieden gelassen werden, ob dies die elektrisch geladenen Ionen selbst und allein sind, oder ob sie beim Verlassen des zerstreuenden Körpers grössere oder kleinere Molekülkomplexe mit sich fortführen[3]).

---

[1]) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33**, 309 (1888). — M. Cantor, Sitzungsber. der k. Akad. Wien **102**, IIA, 1188 (1893).

[2]) Vergl. u. a. W. Giese, Wied. Ann. **17**, 537 (1882); **37**, 576 (1889). — A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **37**, 317 (1884); **47**, 526 (1890). — R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **32**, 14 (1887). — S. Arrhenius, Wied. Ann. **32**, 565 (1887); **33**, 638 (1888). — J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **37**, 321 (1889); **39**, 321 (1890).

[3]) Jeder solche Molekülkomplex muss dann natürlich mindestens mit einem elektrischen Elementarquantum (Ion) beladen sein. Die bekannten Zerstäubungsversuche von Lenard und Wolf (Wied. Ann. **37**, 443. 1889) würden hiermit ihre



Bezüglich des Vorzeichens der elektrischen Ladung, mit der die vom belichteten Körper abgespalteten Ionen behaftet sind, ergiebt nun die Beobachtung das auf den ersten Blick überraschende Resultat, dass so verschiedene Körper, wie z. B. die Metalle einerseits, Schwefel, Glas, Ebonit andererseits eine Zerstreuung nur zeigen, wenn das Drahtnetz positiv elektrisch geladen ist. Die von diesen Substanzen im Lichte gebildeten Ionen müssen also für alle übereinstimmend eine negative Ladung besitzen. — Dies deutet darauf hin, dass die rein chemische Natur des zerstreuenden Körpers wohl nicht allein in Betracht kommt, und legt die Vermutung nahe, dass die Ionen vielleicht gar nicht aus dem belichteten Körper selbst gebildet werden. In der That möchte ich im allgemeinen die Stelle der Ionenbildung in die an der Oberfläche der zerstreuenden Körper adsorbierte Gasschicht verlegen und dort dem adsorbierten Sauerstoff[1]) die massgebende Rolle zuschreiben[2]).

Die Zerstreuung der negativen Elektrizität lässt sich natürlich auch durch die Annahme erklären, dass der belichtete Körper selbst, also ohne Mitwirkung der umgebenden Luft, negative Ionen abspaltet. Die Beobachtungen beim Quecksilberjodür deuten in der That darauf hin, dass hier vielleicht negative Jodionen gebildet werden. Die Zahl der Substanzen, welche aus sich selbst negative Ionen bilden, scheint jedoch äusserst gering zu sein gegenüber derjenigen, wo eine Beteiligung der Luft vorhanden ist.

Die nähere Begründung der oben erwähnten Annahme, dass die Zerstreuung mit der Oxydation zusammenhängt, soll im folgenden Abschnitt (B) an der Hand des vorliegenden Beobachtungsmateriales ge-

---

Erklärung finden. — An eine Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes wäre in diesem Falle nicht zu denken.

[1]) Die Zerstreuung der elektrischen Ladungen durch das Licht, die von verschiedenen Forschern auf Konvektion zurückgeführt wird, deutet M. Hoor (Exners Repert. d. Physik 25, 91. 1889) durch die Annahme, dass „geladene Teilchen der kondensierten Gasschicht" von der Oberfläche der Metallplatten fortgeführt werden; er hat jedoch nicht untersucht, welcher Art die geladenen Teilchen sind. — Vergl. auch E. Rutherford, Proc. Cambr. Phil. Soc. 9, 401 (1898). — Durch die Beobachtungen von Cantor (l. c.) ist schon die Mitwirkung des Sauerstoffs festgestellt.

[2]) Es sei jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass vielleicht auch andere in der atmosphärischen Luft enthaltenen gasförmigen Bestandteile mit in Wirksamkeit treten; durch Cantor (loc. cit.) ist ja auch bereits für einige Substanzen die Verstärkung der Zerstreuung durch den Wasserdampfgehalt der Luft nachgewiesen worden. — Ich verzichte, näher auf die Wechselwirkung einzugehen, die vielleicht zwischen den gebildeten Ionen und den Molekülen des umgebenden Gases ins Spiel treten (z. B. Bildung von O_3 und H_2O_2), und die sehr wohl die Intensität der Zerstreuung quantitativ beeinflussen könnten.



geben werden. Zunächst seien kurz die Folgerungen entwickelt, die sich aus ihr für den Zerstreuungsvorgang ergeben.

Die bekannte Erhöhung der Oxydationsfähigkeit, welche der Sauerstoff durch die Belichtung erfährt, und die auf denjenigen Sauerstoff beschränkt zu sein scheint, der an der Oberfläche fester oder flüssiger Körper adsorbiert ist[1]), kann der Sauerstoff natürlich nur bethätigen, wenn sich ein oxydierbarer Körper in der Nähe befindet. Wenn letzteres aber der Fall ist, und die Oxydation bei der Belichtung eintritt, dann müssen notwendigerweise auch negativ geladene freie Sauerstoffionen gebildet werden[2]). Wir können einen Körper, der sich im Lichte durch den Luftsauerstoff oxydiert, gewissermassen mit einer Sauerstoffelektrode vergleichen.

Die notwendige Folgerung hieraus ist aber, dass diese Sauerstoffionen bei einer positiven Ladung des Drahtnetzes der elektrostatischen Anziehung des letzteren folgen und den belichteten Körper in der Richtung der elektrischen Kraftlinien verlassen. Somit ergiebt sich denn aus diesen ganz allgemeinen Überlegungen das Resultat, dass 1. eine Zerstreuung einer elektrostatischen Ladung bei der Belichtung stets dann zu erwarten ist, wenn ein Körper im Lichte durch den Sauerstoff der Luft in merklichem Grade oxydiert wird, und dass 2. eine Zerstreuung nur für eine negative, aber nicht für eine positive elektrische Ladung des Körpers deshalb stattfindet, weil eben die Sauerstoffionen nur eine negative Ladung aufzunehmen im stande sind.

B.

Die Annahme, dass die Elektrizitätszerstreuung bei Belichtung mit der Oxydation des zerstreuenden Körpers in einem ursächlichen Zusammenhange steht, ist durch die obigen theoretischen Betrachtungen nahe gelegt. Sie soll im Folgenden sowohl an dem im I. Teile mitgeteilten neuen, sowie an dem von anderen Forschern gelieferten Beobachtungsmaterial geprüft werden.

1. Wir beginnen mit den Beobachtungen an den Sulfiden, von denen Bleisulfid, Arsentrisulfid und Antimontrisulfid deshalb ein besonderes Interesse haben, als die chemische Veränderung, welche sie im Lichte erfahren, schon von Schönbein (1850) erkannt und als eine Oxydation zu den Sulfaten nachgewiesen worden ist. — Bei der angewandten

[1]) Vergl. G. Bredig und H. Pemsel, Archiv f. wiss. Photogr. **1**, 33 (1899).
[2]) Vergl. auch J. H. van't Hoff, Diese Zeitschr. **16**, 411 (1895).



Untersuchungsmethode befinden sich die Substanzen in der Nähe des elektrisch geladenen Drahtnetzes, dessen Ladung wohl kaum einen prinzipiellen Einfluss auf die Natur des photochemischen Prozesses ausüben kann, der sich bei der Belichtung an der Oberfläche der Sulfide abspielt. Somit sind wir zunächst für die genannten drei Sulfide zu der Annahme berechtigt, dass in der That die an ihnen beobachtete Zerstreuung durch die Oxydation bedingt ist. Das gleiche mag wohl aber auch bei dem als zerstreuungsfähig erkannten Silbersulfid, Quecksilbersulfid, Mangansulfür und Zinnsulfür zutreffen, sowie für das von G. C. Schmidt (l. c.) untersuchte Kupfersulfid, Schwefeleisen, Schwefelwismut und Schwefelchrom.

Die Methode der Darstellung, sowie das Alter der untersuchten Präparate scheint unter Umständen von Einfluss auf die Intensität der Zerstreuung zu sein. So mag es sich erklären, dass Schmidt bei Schwefelantimon, -zinn und -mangan keine Zerstreuung beobachtete, während meine Versuche eine solche deutlich erkennen liessen. — Keine Zerstreuung erhielt ich bei Kadmiumsulfid und Zinksulfid. Ich möchte es dahingestellt sein lassen, ob dies in einer geringeren Oxydierbarkeit oder in der Art der chemischen Darstellung der benutzten Präparate begründet liegt.

Somit scheint die Annahme berechtigt, dass alle Schwefelverbindungen, die im Lichte durch den Luftsauerstoff oxydiert werden, ein Zerstreuungsvermögen für negative Elektrizität besitzen. — Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtungen von Schmidt an einer grösseren Anzahl von „Sulfaten". Dieselben zeigten keine lichtelektrische Zerstreuung, mit alleiniger Ausnahme des Zinksulfates, wo dieselbe aber auch so gering war, dass ihre Grösse die Grenzen der Beobachtungsfehler nicht überschritt. — Die Sulfate besitzen sämtlich bereits die höchste Stufe der Oxydation, woraus sich nach Obigem der Mangel des Zerstreuungsvermögens erklären würde.

2. Die wohl erste allgemeinere Gesetzmässigkeit für den Zerstreuungsvorgang ist von Elster und Geitel[1]) festgestellt worden, welche fanden, dass die Amalgame der am positiven Ende der elektrischen Spannungsreihe stehenden Metalle sämtlich ein starkes Zerstreuungsvermögen besitzen, und dass die Intensität der Zerstreuung desto grösser ist, je näher das Metall dem Ende der Spannungsreihe steht. — Es sind dies aber gerade die sogenannten unedlen Metalle, welche sich

[1]) Wied. Ann. **43**, 225 (1891).

leicht oxydieren, und zwar um so leichter, je mehr sie sich dem Ende der Reihe nähern. Es spricht also auch diese Gesetzmässigkeit für die Annahme, dass die lichtelektrische Zerstreuung durch die Oxydation hervorgerufen wird.

Dieselbe wird ferner unterstützt durch die Beobachtung, dass eine frisch polierte, blanke Zinkplatte wesentlich stärker zerstreut, als eine solche, die schon längere Zeit an der Luft gelegen hat[1]). — Gegen die Annahme spricht sich Hallwachs[2]) aus, weil sowohl eine blanke, wie eine oxydierte Kupferplatte die Elektrizität zerstreut. Über eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung siehe unten S. 541.

3. Von den organischen Farbstoffen ist bekanntlich eine grosse Anzahl lichtempfindlich. Leider ist über die Natur der chemischen Veränderung, die sie im Lichte erleiden, nicht allzuviel bekannt, es ist aber wohl bei sehr vielen derselben anzunehmen, dass sie sich dabei oxydieren. Hiermit mag dann auch das bei einer grossen Anzahl von ihnen beobachtete, zum Teil recht beträchtliche Zerstreuungsvermögen zusammenhängen.

Wie bereits die Versuche von Schmidt zeigten, und wie auch aus der obigen Zusammenstellung hervorgeht, zerstreuen manche Körper nur in festem, andere nur in gelöstem Zustande, manche wiederum nur im gelösten dissociierten oder im gelösten undissociierten Zustande, manche auch in mehreren dieser Zustände. Eine einfache Gesetzmässigkeit zwischen Zerstreuungsvermögen und Dissociationsgrad konnte Schmidt nicht entdecken.

Eine solche ist allerdings auch nicht zu erwarten, wenn man die Oxydation für die Zerstreuung verantwortlich macht. — Und auch das Fehlen einer Beziehung zwischen Fluorescenz und Zerstreuungsvermögen der Lösungen kann nicht verwundern, indem nach dem Obigen die Fluorescenz nur eine Begleiterscheinung der Zerstreuung, aber nicht ihre Ursache bildet[3]).

---

[1]) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33**, 308 (1888); vergl. auch J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **44**, 728 (1891).

[2]) Wied. Ann. **37**, 667 (1889).

[3]) H. Rigollot hat (Journal de physique (3) **6**, 520. 1897) eine Reihe von Stoffen in seinem elektrochemischen Aktinometer untersucht, d. h. in der Weise, dass von zwei identischen, in eine Salzlösung eintauchenden Elektroden die eine belichtet wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass die Substanzen, die im Aktinometer einen Photostrom zeigten, soweit sie von mir untersucht worden sind, auch eine elektrische Zerstreuung in Luft erkennen liessen. Die chemischen Vorgänge, die den Photostrom begleiten, sind komplizierter als diejenigen bei der elektri-



4. Die als photographische Entwickler benutzten Körper sind sämtlich Reduktionsmittel. Es liegt somit bei ihnen die Möglichkeit vor, dass sie sich an der Luft bei Belichtung oxydieren und demnach eine lichtelektrische Zerstreuung zeigen. In der That zerstreuten die Lösungen von Hydrochinon sehr stark, diejenigen von Pyrogallol, Rodinal, Metol, Glycerin und Eikonogen schwächer. Die festen Krystalle von Eikonogen zerstreuten ebenfalls.

5. Wenn somit bei einer Reihe von Körpern das Zerstreuungsvermögen durch die Oxydation erklärt werden kann, so lässt sich andererseits bei anderen Substanzen das Fehlen der lichtelektrischen Zerstreuung auf den Mangel der Oxydation zurückführen.

So zeigt Kaliumpermanganat trotz seiner überaus grossen Absorption der auffallenden Lichtenergie doch weder im festen Zustande, noch in wässeriger Lösung (wie bereits Hallwachs[1]) beobachtete) eine Zerstreuung. Es entspricht dies seiner Natur als Oxydationsmittel, das nur Sauerstoff abzugeben, aber nicht aufzunehmen im stande ist. — Ferner konnte ich bei einigen Körpern, die sich im Lichte verändern, aber ohne dass sie sich oxydieren[2]), keine oder nur eine sehr geringe Zerstreuung nachweisen. Es war dies:

a. Chininsulfat; dasselbe geht bei Belichtung unter Wasseraufnahme in Chinidin über.

b. Quecksilberoxyd; dasselbe wird zu Quecksilber reduziert.

c. Quecksilberoxydul; dasselbe zerfällt in Quecksilberoxyd und Quecksilber.

An dieser Stelle seien noch Quecksilberjodür und Silberoxyd genannt.

d. Quecksilberjodür ist äusserst lichtempfindlich und in dieser Beziehung etwa dem Silberchlorid an die Seite zu stellen. Nichtsdestoweniger war ein Zerstreuungsvermögen kaum mit Sicherheit nachzuweisen. Im Lichte soll HgJ in Quecksilber und eine noch nicht näher bestimmte Quecksilberjodverbindung übergehen. Die geringe beobachtete Zerstreuung rührt vielleicht von gebildeten Jodionen her (vergl. oben S. 531). Die Bildungsstätte der Ionen liegt diesmal nicht in der ober-

schen Zerstreuung, da innerhalb der Salzlösung der Zelle noch sekundäre chemische Umsetzungen zwischen den von den belichteten Elektroden gelieferten Ionen und dem Elektrolyten der Lösung eintreten können. — Dabei könnten jedoch die Vorgänge, die primär die Ionenbildung veranlassen, beim Photostrom ganz ähnlicher Natur sein, wie bei der Zerstreuung in der Luft.

[1]) Wied. Ann. **37,** 666 (1889).

[2]) Bezüglich der Lichtempfindlichkeit dieser Substanzen vergl. H. W. Vogel, Handbuch der Photographie **1.**

flächlich kondensierten Gasschicht, sondern tiefer, nämlich im belichteten Körper selbst. Dem entspricht es, dass die Substanz trotz ihrer grossen Lichtempfindlichkeit doch nur ein sehr geringes Zerstreuungsvermögen besitzt.

In gleicher Weise ist vielleicht beim Silberoxyd, das sich im Lichte zu Silberoxydul reduzieren soll, die geringe Zerstreuung aus der Abspaltung von Sauerstoffionen aus dem Körper selbst zu erklären; also aus einer Reduktion und nicht aus einer Oxydation unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. — Es liesse sich übrigens die Zerstreuung auch aus einer Oxydation zu Silbersuperoxyd erklären.

6. Es bleiben schliesslich noch einige anorganische Körper zu erwähnen, die sämtlich, und zwar zum Teil äusserst stark lichtelektrisch-empfindlich sind. Bei Kupferchlorür nimmt man im Lichte die Bildung eines Oxychlorürs unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft als wahrscheinlich an. Ebenso ist für Zinnhydroxydul die leichte Oxydierbarkeit an der Luft bekannt[1]). Für Kupferbromür, Thalliumjodür, Bleijodid, Preuss. Blau, Kupferoxyd und Kupferoxydul ist über die photochemische Veränderung noch nichts Genaueres bekannt. Die Annahme, dass auch sie sich im Lichte oxydieren, erscheint für die ersteren wahrscheinlich und für CuO und Cu_2O nicht ausgeschlossen, da ja das Kupfersuperoxyd als höhere Oxydationsstufe bekannt ist[2]).

Da ausserdem auch das reine Kupfer zerstreut, aber nur wenn es sich gleichzeitig oxydiert, so haben wir also eine Zerstreuung sowohl

[1]) Zinnoxyd gab, wie zu erwarten, keine Zerstreuung.

[2]) In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat G. C. Schmidt (Wied. Ann. **67**, 563. 1899) für CuO und Cu_2O: 1. die Potentialdifferenzen gemessen, welche diese Substanzen gegen verschieden konzentrierte Lösungen von $NaOH$ besitzen; 2. die photoelektrischen Ströme beobachtet, die sich ausbilden, wenn von zwei identischen Elektroden die eine belichtet wird. Die Annahme, dass im ersten Falle infolge einer Reduktion Sauerstoffionen von der Elektrode abgespalten werden, führt zu einer Erklärung der Strombildung, die durch das Experiment quantitativ bestätigt wird. Die gleiche chemische Veränderung, also für CuO die Reduktion zu Cu_2O nimmt Herr Schmidt auch ad 2. an, während ich nach obigem eher auf eine Oxydation als auf eine Reduktion im Lichte schliessen würde. — Ich bemerke hierzu noch, dass wohl nicht notwendigerweise die chemische Umsetzung im Falle (1) und (2) dieselbe sein muss, da ja bei dem Photostrom die Absorption des auffallenden Lichts als neuer Faktor hinzukommt, so dass also sehr wohl im ersten Falle eine Reduktion, im zweiten eine Oxydation stattfinden könnte. Die Oxydation (durch den in der Lösung vorhandenen Sauerstoff) würde übrigens in gleicher Weise zur Bildung von Sauerstoffionen führen wie die Reduktion, so dass der beobachtete Photostrom auch durch die Annahme der Oxydation seine Erklärung finden kann.

bei Kupfer wie Kupferoxydul und Kupferoxyd und dürfen wohl übereinstimmend in allen drei Fällen die Oxydation als Grund der Zerstreuung annehmen. — Somit scheint mir der Schluss des Herrn Hallwachs[1]) (siehe oben S. 518), dass die Oxydation mit der Zerstreuung in keinem Zusammenhange stünde, weil sowohl blankes als auch oxydiertes Kupfer zerstreue, nicht absolut bindend zu sein.

7. Die lichtelektrische Zerstreuung scheint in den weitaus meisten Fällen, wo sie bereits bei verhältnismässig niedrigen Potentialen in die Erscheinung tritt, von der Oxydation des belichteten Körpers herzurühren. Nur in einer kleineren Anzahl von Fällen ist sie aus der Abspaltung negativer Ionen aus dem belichteten Körper selbst zu erklären.

Es muss jedoch betont werden, dass man nicht umgekehrt folgern kann, dass jeder Körper, der sich an der Luft oxydiert, auch notwendigerweise im Lichte eine elektrische Ladung zerstreuen muss. Denn es kann bei einer gegebenen Empfindlichkeit des Elektrometers eine Zerstreuung nur dann konstatiert werden, wenn durch die Absorption der auftreffenden Strahlungsenergie die Oxydationsgeschwindigkeit so weit gesteigert wird, dass die in der Zeiteinheit an dem Körper gebildete Menge von Sauerstoffionen einen gewissen Minimalbetrag übersteigt.

Bei den eintrocknenden Ölen Terpentinöl und Leinöl, bei denen das Trocknen wohl mit der Oxydation verbunden ist, gelang es mir nicht, eine Zerstreuung zu erkennen, vermutlich weil die in der Zeiteinheit zerstreute Elektrizitätsmenge zu gering war. — Bei Substanzen dagegen, die sich an der Luft sehr schnell oxydieren, kann der Umstand eintreten, dass die oberflächliche Schicht, die für die Zerstreuung doch zunächst in Betracht kommt, schon völlig oxydiert ist, bevor es möglich ist, den betreffenden frisch dargestellten Körper auf seine Zerstreuungsfähigkeit zu prüfen. Hieraus möchte ich es erklären, dass ich weder bei Manganohydroxyd und Eisenoxydulhydrat, noch bei einer wässerigen Lösung von Zinnchlorür eine Zerstreuung feststellen konnte.

Was übrigens bei den hohen Potentialen eintritt, die bei Schmidts sog. dynamischer Beobachtungsmethode[2]) zur Verwendung kamen, lässt sich von vornherein nicht voraussagen, da ja bei der Funkenbildung tiefgreifende chemische Veränderungen des belichteten Körpers eintreten können. So erklärt es sich, dass bei dieser Methode anscheinend alle Körper (unbekümmert um ihre chemische Konstitution), die das Licht absorbieren, sich lichtelektrisch empfindlich zeigen.

[1]) Wied. Ann. **37**, 667 (1889). [2]) Wied. Ann. **64**, 708 (1898).

Überhaupt sind wohl die Beobachtungsresultate dieser Methode, wo die Elektrizitätsüberführung disruptiv unter Funkenbildung stattfindet, kaum unmittelbar vergleichbar mit denjenigen, die die oben benutzte ergiebt, wo ja ein kontinuierlicher Elektrizitätsübergang vorhanden ist[1]). — Das Gleiche gilt von den Beobachtungsresultaten von H. Kreusler[2]), der den photoelektrischen Effekt in der Nähe des Entladungspotentiales untersuchte, während die im Obigen benutzten Potentiale wesentlich unterhalb des Entladungspotentiales lagen.

III. Zusätze.

In diesem III. Teile seien noch einige Bemerkungen angefügt, die mit dem Gegenstande der Abhandlung in einem loseren Zusammenhange stehen. Es sind Folgerungen, die sich aus dem mitgeteilten Beobachtungsmateriale und dessen theoretischer Deutung ergeben, und zwar betreffen sie *α*. die photochemische Veränderung der Haloidsalze des Silbers, *β*. die Erklärung des Hallwachs-Phänomenes, *γ*. die Leitfähigkeit der Luft in der Nähe von Phosphor, *δ*. die lichtelektrischen Versuche in gasverdünnten Räumen und *ε*. die technische Verwendung der lichtelektrischen Zerstreuung zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen.

α. Schmidt[3]) fand bei den Haloidsalzen des Silbers eine starke Zerstreuung im Lichte. Nach den am Quecksilberjodür gemachten Erfahrungen wäre z. B. für $AgCl$ zu folgern, dass primär eine Oxydation stattfindet, dagegen keine Abspaltung von negativen Chlorionen (die allerdings ebenfalls die Zerstreuung der negativen Elektrizität erklären würde). Die Abgabe des Chlors wäre vielmehr erst eine sekundäre Erscheinung. — Hiermit stehen die Beobachtungsresultate von H. Scholl[4]) im vollsten Einklange, durch welche die Mitwirkung des Sauerstoffs bei der photochemischen Veränderung des Jodsilbers in Luft erwiesen worden ist.

β. Die entwickelte Anschauung giebt zugleich die Erklärung für das mit der lichtelektrischen Zerstreuung im engen Zusammenhange stehende sog. Hallwachs-Phänomen[5]), d. h. für die Thatsache, dass sich gewisse Körper, wie z. B. Zink, im Lichte positiv elektrisch laden.

[1]) Auf den prinzipiellen Unterschied der kontinuierlichen und der disruptiven Entladung haben, mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Entladung in Hittorfschen Röhren, bereits E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **35**, 219 (1888) aufmerksam gemacht.

[2]) Verhandl. der physik. Gesellsch. Berlin **17**, 86 (1898).

[3]) Wied. Ann. **64**, 718 (1898). [4]) Wied. Ann. **68**, 149 (1899).

[5]) Wied. Ann. **34**, 731 (1888).



Der belichtete, sich oxydierende Körper stellt nach Obigem eine Sauerstoffelektrode dar (siehe S. 536). Nur negativ geladene Sauerstoffionen können von dem Körper in die umgebende Luft entweichen, und sie lassen dabei den Körper selbst positiv geladen zurück.

γ. Elster und Geitel[1]) haben die elektrische Leitfähigkeit der Luft untersucht, welche sich in der Nähe von Phosphor befindet. Sie konnten nachweisen, dass diese Leitfähigkeit von der Oxydation des Phosphors herrührt, und dass sie gleichzeitig mit dieser verschwindet, wenn Spuren von Terpentinöldampf zugegen sind.

Ich habe die analogen Versuche mit Äthyläther, Äthyljodid, Amyljodid und Schwefelkohlenstoff[2]) angestellt. Ein Stückchen Phosphor befand sich auf dem Eisenblech im geschlossenen Kasten (s. oben S. 524), und das Elektrometer zeigte sofort einen enormen Ausschlag, wenn die Erdleitung aufgehoben wurde. Befand sich jedoch eine der genannten Flüssigkeiten in einem Glasschälchen auf dem Drahtnetz innerhalb des Kastens, so blieb die Elektrometernadel bei Unterbrechung der Erdleitung vollkommen in Ruhe, eben weil die Oxydation des Phosphors verhindert war.

Ich möchte betonen, dass der chemische Vorgang, welcher bei dem Phosphor die umgebende Luft leitend macht, ganz der gleiche ist, den ich oben zur Erklärung der photoelektrischen Zerstreuung angenommen habe, nämlich die Oxydation. Ein Unterschied besteht nur insofern, als die Luft beim Phosphor die positive und negative Elektrizität gleich gut leitet, während sie bei den Zerstreuungsversuchen nur ein unipolares Leitungsvermögen, nämlich nur für negative Elektrizität besitzt. Eine Erklärung dieses Unterschiedes kann in dem Umstande gefunden werden, dass die gleichzeitig mit den negativen Sauerstoffionen gebildeten positiven Ionen bei obigen Zerstreuungsversuchen an dem belichteten Körper haften bleiben, während sie bei dem Phosphor wohl an gasförmige Teilchen gebunden sind und somit freibeweglich den elektrischen Kraftlinien folgen können.

δ. Gegen die entwickelte Auffassung könnte man den Einwand erheben, dass nach den Versuchen von Wiedemann, Ebert u. a.[3])

---

[1]) Wied. Ann. **39**, 321 (1890).

[2]) Über den Einfluss der Dämpfe dieser Substanzen auf die Oxydation und das Leuchten des Phosphors vgl. M. Centnerszwer, Diese Zeitschr. **26**, **1** (1898).

[3]) E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **33**, 241 (1888). — A. Stoletow, Compt. rend. **107**, 91 (1888). — J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **41**, 170 (1890).

die Begünstigung der Strombildung in gasverdünnten Räumen bei Belichtung der Kathode auch eintritt, wenn dieser Raum nicht mit Luft, sondern z. B. mit Wasserstoff oder Kohlensäure angefüllt ist.

Dem ist jedoch entgegenzuhalten, dass bei den dort angewandten Verdünnungsgraden die an den Elektroden adsorbierte Lufthaut (die völlig vielleicht überhaupt nicht zu entfernen ist) sicher noch vorhanden war.

Somit können wir auch in diesem Falle eine an der Kathode haftende Sauerstoffschicht annehmen, aus der durch die Belichtung Sauerstoffionen gebildet werden[1]).

In gleicher Weise ist es zu erklären, dass oben Bleisulfid und Kupferbromür auch in einer Kohlensäureatmosphäre eine lichtelektrische Zerstreuung erkennen liess (vergl. S. 532). Auch hier wird durch die eingeleitete Kohlensäure der adsorbierte Sauerstoff nicht völlig weggeschafft.

ε. Es sei schliesslich auf eine technische Anwendung hingewiesen, welche die Beobachtung des lichtelektrischen Zerstreuungsvermögens vielleicht für die Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen finden kann. — In den Fällen, wo bei einem Farbstoff eine Zerstreuung

---

[1]) Als notwendige Konsequenz ergiebt sich übrigens hieraus, dass auch bei dem gewöhnlichen Durchgang der Elektrizität durch gasverdünnte Räume, also auch ohne Belichtung, die an der Kathode adsorbierte Gasschicht die Ionen liefern müsste, welche für den Transport der Elektrizität durch das gasförmige Dielektricum notwendig sind.

Eine massgebende Bedeutung ist der auf dem Elektroden kondensierten Gasschicht schon früher von anderer Seite zugeschrieben worden. Die soeben entwickelte Wirkungsweise derselben gestattet, eine Reihe bekannter Erscheinungen in einfacher Weise zu deuten. — So erklärt sich z. B. die bekannte Zerstäubung der Kathode daraus, dass die aus der Gasschicht der Kathode abgespaltenen Ionen auch Teilchen der Elektrode mit sich fortreissen. — Die Erscheinung, dass Vakuumröhren bei längerem Gebrauch die Elektrizität immer schwerer hindurchgehen lassen, erklärt sich vielleicht daraus, dass die Gasschicht nach und nach von der Kathode fortgenommen ist, und dass an derselben schliesslich keine Ionen mehr gebildet werden können. — Die als ein Strom materieller Teilchen erkannten Kathodenstrahlen könnten mit den auf der Kathode abgespalteten Ionen in engem Zusammenhange stehen. — Endlich sind die Beobachtungsresultate von A. Wehnelt (Zur Kenntnis der Kanalstrahlen: Wied. Ann. 67, 421. 1899) mit der obigen Auffassung wohl vereinbar. Wehnelt konstatierte die oxydierende Wirkung der von der Anode eines Hittorfschen Rohres ausgehenden positiven Strahlung. Diese lässt sich in gleicher Weise wie oben die lichtelektrische Zerstreuung aus der Annahme erklären, dass an der Kathode ein Sauerstoffmolekül in zwei Ionen zerfällt, von denen das eine sich an der Elektrizitätsüberführung beteiligt, das andere oxydierend auf das Kathodenmaterial wirkt.

zu beobachten ist, ist auf eine photochemische Veränderung desselben unter Mitwirkung der Luft zu schliessen und die Lichtechtheit des betreffenden Farbstoffes von vornherein zu bezweifeln. Zeigt derselbe keine Zerstreuung, so ist er nach der bisher üblichen Methode auf seine Lichtechtheit zu prüfen, da ja die Möglichkeit vorliegt, dass der Farbstoff eine Verfärbung infolge chemischer Veränderungen im Moleküle selbst (also ohne Beteiligung der Luft) erleidet, in welchem Falle nach den bisherigen Erfahrungen die Zerstreuung nur sehr schwach oder gar nicht zu beobachten ist.

Resultate.

1. Unter den Substanzen von lichtelektrischem Zerstreuungsvermögen befindet sich eine Reihe lichtempfindlicher Körper. Das lichtelektrische Zerstreuungsvermögen und die Lichtempfindlichkeit gehen jedoch nicht völlig miteinander parallel.
2. Das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial legt die Vermutung nahe, dass die photoelektrische Zerstreuung in sehr vielen Fällen durch die Oxydation des belichteten Körpers durch den Sauerstoff der Luft herbeigeführt wird.
3. Die Annahme der Oxydation des zerstreuenden Körpers gestattet eine Beschreibung des Zerstreuungsvorganges mit Hilfe der Theorie der elektrisch geladenen Ionen.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität, 1. Juli 1899.



Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten. IV.

Von

Rud. Schenck und **Fr. Schneider.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Überführung der enantiotropen Modifikationen des p-Azoxyanisols in monotrope.

Wenn man das feste *p*-Azoxyanisol erwärmt, so schmilzt es bekanntlich bei einer bestimmten Temperatur (116·8°) zu einem trüben Schmelzfluss, einer krystallinischen Flüssigkeit, welche sich ihrerseits bei 134° in eine gewöhnliche isotrope Flüssigkeit umwandelt. Beim Abkühlen spielen sich die gleichen Umwandlungsprozesse im umgekehrten Sinne ab. Die festen und die flüssigen Krystalle lassen sich also durch Erwärmen, bezw. Abkühlen in einander überführen. Bei 116·8° sind beide nebeneinander beständig.

Man pflegt Modifikationen, welche einen solchen Gleichgewichtspunkt besitzen, nach Lehmann als „enantiotrope" zu bezeichnen. Die Enantiotropie ist die eine Art der physikalischen Isomerie. Ausser ihr besteht noch eine zweite, welche von der ersten wesentlich verschieden ist, sie wurde zuerst von Zincke beim Benzophenon beobachtet und findet sich bei einer grossen Zahl von chemischen Verbindungen. Dort existieren zwei Modifikationen, verschieden durch ihre Dichte und ihre Krystallform, es fehlt aber der Umwandlungspunkt. Es lässt sich zwar die eine, die labile Modifikation, in die andere überführen, aber der Prozess ist nicht umkehrbar. Für beide Modifikationen besteht ein besonderer Schmelzpunkt. Diesem Falle der physikalischen Isomerie giebt Lehmann die Bezeichnung „Monotropie".

Ob zwei physikalisch isomere Modifikationen enantiotrop oder monotrop sind, hängt von der Lage ihrer Dampfdruckkurven gegen die Dampfdruckkurve der isotropen Flüssigkeit ab[1]). Das umstehende Diagramm (Fig. 1) möge zur Erläuterung dieser Verhältnisse dienen.

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2², 440ff. — Schaum, Über die Arten der Isomerie. Habilitationsschrift, Marburg 1897.



Die Dampfdruckkurven der beiden krystallisierten Modifikationen (A und B) schneiden sich im Punkte P. Bei der zu P gehörigen Temperatur sind die Dampfdrucke beider Modifikationen gleich, zwischen den beiden Zuständen herrscht Gleichgewicht. Es ist P ein sogenannter Umwandlungspunkt. Oberhalb desselben geht A in B über, unterhalb verwandelt sich B in A. Die Modifikation mit dem höheren Dampfdruck trachtet, in die mit niederem, in die stabilere, überzugehen, sie befindet sich im unterkühlten, bezw. überwärmten Zustand.

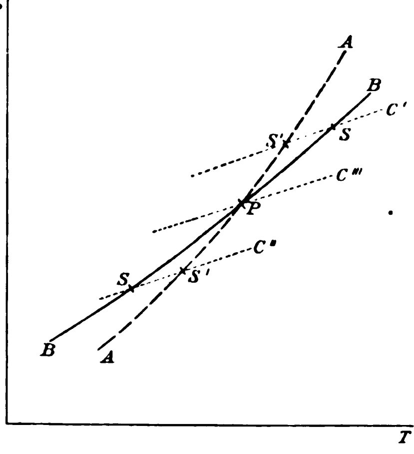


Fig. 1.

Die Dampfdruckkurve C der isotropen Flüssigkeit kann verschiedene Lagen zu den Kurven A und B haben. Sie kann dieselben entweder oberhalb P oder unterhalb oder endlich im Punkte P schneiden.

Im ersten Falle sind die Modifikationen A und B enantiotrop, im zweiten monotrop, im dritten Falle besteht in P Gleichgewicht zwischen den beiden krystallisierten Zuständen und der Flüssigkeit. Es ist dann P ein sogenannter vierfacher Punkt.

Die Schnittpunkte von C mit A und B bezeichnen wir mit S', bezw. S. Diese Punkte geben die Temperaturen an, bei denen der Dampfdruck der Flüssigkeit dem der krystallisierten Modifikationen gleich wird, sie sind die Schmelzpunkte.

Fall 1. C schneidet A und B oberhalb P.

Erwärmen wir A allmählich, so gelangen wir schliesslich zu P, woselbst die Umwandlung in B stattfindet, beim weiteren Erwärmen erreichen wir schliesslich den Schmelzpunkt S. Kühlen wir ab, so spielen sich die Vorgänge in der umgekehrten Reihenfolge ab. Wir haben die Kriterien der Enantiotropie.

Unter besonderen Umständen kann man übrigens A erwärmen, ohne dass Umwandlung in B eintritt, der beobachtete Schmelzpunkt S' ist dann aber von S verschieden, und zwar liegt er stets tiefer als S.

Fall 2. C schneidet A und B unterhalb P.

Beim Erwärmen der Modifikation A beobachten wir deren Schmelzen

bei der Temperatur S'. Die Modifikation B schmilzt bei S. In keinem Falle wird die Temperatur P erreicht. Die beiden krystallisierten Substanzen schmelzen unterhalb des Umwandlungspunktes, aus diesem Grunde ist eine Überführung von A in B unmöglich, B befindet sich ja stets im unterkühlten Zustand. Hier haben wir die Kriterien der Monotropie. Übrigens liegt S stets tiefer als S', der Schmelzpunkt der labilen Modifikation ist stets niedriger als der der stabilen.

Eine experimentelle Überführung der beiden Arten der physikalischen Isomerie in einander liegt bisher noch nicht vor.

Wir haben verschiedene Mittel, die Dampfdruckkurven der Flüssigkeiten zu verlegen. Wir können die Dampfdrucke erhöhen, indem wir die Flüssigkeit hohen Drucken aussetzen, wir können sie aber auch erniedrigen, indem wir in der Flüssigkeit fremde Körper auflösen. Es müsste also unter Umständen möglich sein, mit Hilfe hoher Drucke die beiden Arten der physikalisch isomeren, bezw. dimorphen Substanzen ineinander überzuführen. Positive Ergebnisse sind jedoch bis jetzt auf diesem Wege noch nicht erhalten worden.

Durch Dampfdruckerniedrigung enantiotrope Modifikationen in monotrope überzuführen, gelingt mit grosser Leichtigkeit beim *p*-Azoxyanisol. Bei der grossen Depression, welche der Umwandlungspunkt der flüssigen krystallinischen Modifikation in die isotrope Flüssigkeit durch Zusatz fremder Stoffe erfährt, genügen relativ geringe Mengen, um ihn unter den Umwandlungspunkt der festen in die flüssigen Krystalle herunterzudrücken. Wir haben hier ein ganz vorzügliches Material, um die Beziehungen zwischen den beiden Arten der physikalischen Isomerie zu demonstrieren.

Die Versuchsanordnung ist die gleiche, wie bei der Bestimmung der Depression des Umwandlungspunktes, nur sind die Mengen der zugesetzten Substanz — wir verwendeten als solche Benzophenon — erheblich grösser.

Die Erscheinungen, welche bei verdünnten Lösungen in *p*-Azoxyanisol während der langsamen Abkühlung auftreten, sind die gleichen, wie beim reinen Lösungsmittel.

Die ursprünglich goldgelbe klare Flüssigkeit trübt sich bei einer bestimmten Temperatur und geht in die krystallinische Flüssigkeit über, dieser Umwandlungspunkt soll im Folgenden mit S bezeichnet werden. Bei den Lösungen liegt er natürlich tiefer als beim reinen Lösungsmittel. Beim weiteren Abkühlen gelangen wir schliesslich an einen Punkt, bei welchem die Abscheidung der festen Modifikation aus dem trüben Schmelzflusse beginnt. Diesen Erstarrungspunkt bezeichnen wir

mit P. Er liegt beim reinen Lösungsmittel bei 116·8°. Auch bei den Lösungen sollte die Ausscheidung der festen Substanz bei der gleichen Temperatur erfolgen. Es ist dies aber nicht der Fall, die beobachteten Erstarrungspunkte liegen tiefer. Die gleiche Beobachtung ist neulich von Hulett[1]) gemacht worden, er erklärt sie dadurch, dass den krystallinischen Flüssigkeiten das Lösungsvermögen für fremde Substanzen nicht in dem Masse abgeht, als wir bisher angenommen haben.

Beim Erwärmen schmilzt die feste Modifikation zu einem trüben Schmelzflusse zusammen, welcher sich bei S wieder klärt. Die feste und die flüssige krystallinische Modifikation sind also bei verdünnten Lösungen typisch enantiotrop.

Ganz anders werden die Erscheinungen bei konzentrierten Lösungen. Kühlen wir die isotrope Schmelze ab und rühren stark, so scheiden sich bei einer bestimmten Temperatur — S' wollen wir sie bezeichnen — feste Krystallflitter aus, schliesslich erstarrt die klare Flüssigkeit vollständig zu einer festen Masse.

Vermeiden wir jedoch das starke Rühren, so lässt sich die klare Flüssigkeit unter S' herabbringen, ohne dass Krystallisation eintritt. Die unterkühlte Schmelze trübt sich bei einer bestimmten Temperatur S, wir bekommen die krystallinisch flüssige Modifikation, die aber jetzt labil ist. Rühren wir kräftig, oder werfen wir ein Kryställchen der festen Modifikation hinein, so findet Krystallisation statt, eine starke Wärmeentwickelung tritt auf, die ein Ansteigen des Thermometers bedingt. S liegt stets unterhalb S'. Beide unterhalb P.

Die flüssige und die feste krystallinische Modifikation sind jetzt monotrop.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse, welche an Benzophenonlösungen angestellt sind:

	p-Azoxyanisol	Benzophenon	S	P	S'	
1.	13·61 g	—	—	116·8	133·6	enantiotrop
2.	„	0·1470	—	—	128·4	
3.	„	0·3620	—	115·2	121·8	
4.	„	0·5800	—	114·93	115·05	
5.	„	0·6775	114·55	—	112·05	monotrop
6.	„	0·7288	113·95	—	110·90	
7.	„	0·8153	113·66	—	108·4	
8.	„	0·8750	113·36	—	—	
9.	„	1·4471	111·70	—	—	

Bei den Versuchen 8. und 9. liess sich die isotrope Flüssigkeit nicht bis zum Trübungspunkt unterkühlen, sie erstarrte stets vorher.

[1]) Diese Zeitschr. 28, 643 (1899).

Stellen wir uns die Versuchsergebnisse, die Abhängigkeit der Punkte S und S' von der Konzentration graphisch dar (Fig. 2), so bekommen wir zwei Kurven, die sich in P schneiden. P ist der Punkt, in welchem vier Phasen, Dampf, feste krystallinische Substanz, die Lösungen des Benzophenons in der krystallinischen und der isotropen Flüssigkeit im Gleichgewicht stehen, es ist P ein vierfacher Punkt, er liegt bei 114·9°. Es gehört dazu eine ganz bestimmte Konzentration. Ist die Konzentration schwächer, so sind die beiden Modifikationen enantiotrop, ist sie stärker, so zeigen sie die Erscheinungen der Monotropie.

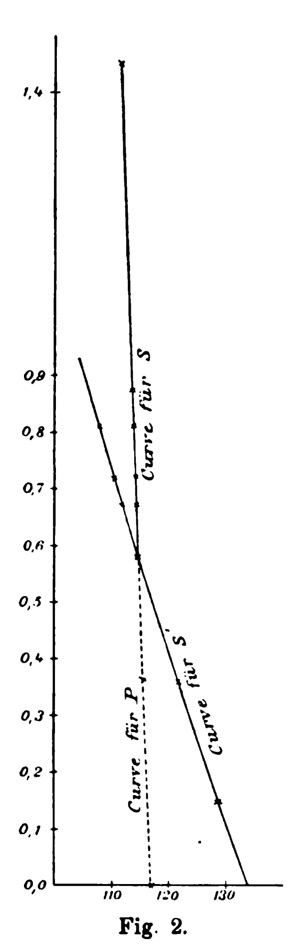


Fig. 2.

Es ist Aussicht vorhanden, dass sich das gleiche Prinzip wird verwenden lassen, um feste enantiotrope Modifikationen in monotrope überzuführen. Namentlich scheinen solche Körper eine leichte Überführung zu gestatten, die eine grosse Depressionskonstante für den Gefrierpunkt besitzen, und bei denen das Temperaturintervall zwischen Gefrierpunkt und dem Umwandlungspunkt der festen Modifikationen klein ist. Über dahin gehende Versuche soll später berichtet werden.

2. Isomorphe Mischungen flüssiger Krystalle.

In einer früheren Abhandlung[1]) hat der eine von uns gezeigt, dass eine Auflösung von *p*-Azoxyphenetol in *p*-Azoxyanisol ein wesentlich anderes Verhalten zeigt, als die Auflösung der sonst für die Versuche benutzten Substanzen. Durch einen Zusatz von *p*-Azoxyphenetol erfährt der Umwandlungspunkt des isotropen *p*-Azoxyanisols keine Erniedrigung, sondern im Gegenteil eine Erhöhung. Wir haben diese Abweichung seiner Zeit darauf zurückgeführt, dass aus dem isotropen Schmelzflusse nicht das reine Lösungsmittel in flüssigen Krystallen zur Abscheidung gelangt, sondern dass sich flüssige isomorphe Mischkrystalle bilden. Dass die Umwandlungspunkte dieser isomorphen Gemische dem

[1]) Diese Zeitschr. 25, 350 (1898).

Küsterschen Gesetze folgen, d. h., dass sie sich nach der Mischungsregel aus den Umwandlungspunkten der Komponenten annähernd berechnen lassen, wurde ebenfalls gezeigt.

Über die isomorphen Mischungen bestehen zur Zeit verschiedene Auffassungen. Vant' Hoff betrachtet sie als Mischungen, für welche die Lösungsgesetze Gültigkeit haben, Bodländer kommt in einer Kritik[1]) des gesamten Materials, welches über diese Frage vorliegt, zu dem Schlusse, dass die Betrachtung der isomorphen Mischungen als Lösungen unzulässig sei.

Für das flüssig-isomorphe Krystallgemisch *p*-Azoxyanisol — *p*-Azoxyphenetol lässt sich nun der Beweis erbringen, dass die Lösungsgesetze Gültigkeit haben. Da wir annehmen, dass sich flüssige Krystalle von den festen nur durch den Grad der Zähigkeit unterscheiden, so scheint es uns durchaus statthaft zu sein, die Gültigkeit der Lösungsgesetze auch bei festen isomorphen Mischungen anzunehmen.

Im festen Zustand haben *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol verschiedene Krystallform, eine Bildung fester isomorpher Mischkrystalle findet daher nicht statt. Beim Erstarren des flüssigen isomorphen Krystallgemisches scheidet sich reines Lösungsmittel, reines *p*-Azoxyanisol, aus, es ist eine osmotische Arbeit zu leisten, die Folge ist eine Depression des Erstarrungspunktes gegenüber dem Erstarrungspunkte des reinen Lösungsmittels.

Haben die Gesetze der verdünnten Lösungen Gültigkeit, so muss diese Depression der Konzentration an *p*-Azoxyphenetol proportional sein. Bezeichnen wir mit c die Menge des *p*-Azoxyphenetols, welche in einer konstanten Menge *p*-Azoxyanisol aufgelöst wird, mit d die Depression, so muss $\frac{d}{c}$ konstant sein.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	p-Azoxyanisol	*p*-Azoxyphenetol $= c$	d	$\frac{d}{c}$
1.	8·34 g	0·1490	0·48°	3·22
2.	„	0·2747	1·08	3·93
3.	„	0·4375	1·78	4·07
4.	„	0·6106	2·52	4·13

Die Quotienten stimmen, abgesehen von Versuch 1, wo wahrscheinlich ein Versuchsfehler vorliegt, annähernd überein.

Machen wir die Voraussetzung, die weiter unten einer Prüfung unterzogen werden soll, dass das Molekulargewicht des *p*-Azoxyphene-

[1]) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilage 12.

tols in der Mischung das der chemischen Formel entsprechende ist, so können wir aus der beobachteten Depression die Konstante der molekularen Depression in 100 g Lösungsmittel berechnen. Legen wir der Berechnung die Versuche 3 und 4 zu Grunde, so ergiebt sich die Konstante $\Delta = 97.4^{\circ}$.

Hieraus folgt die Wärmetönung, die Erstarrungswärme

$$w = 0.02 \cdot \frac{T^2}{\Delta} = 31.2 \text{ cal.}$$

Die absolute Erstarrungstemperatur ist $T = 389.8$.

Hulett[1]) hat eine Lösung von Thymol — einen Stoff, bei welchem die Bildung fester isomorpher Mischkrystalle als ausgeschlossen zu betrachten ist — in dem flüssig krystallinischen *p*-Azoxyanisol untersucht und die Depression des Erstarrungspunktes beobachtet. Aus seinen Versuchen berechnet er die Erstarrungswärme bei Atmosphärendruck zu 29 cal. Es stimmen also die beiden Lösungen bezüglich ihrer Depressionen angenähert überein.

Die Annahme bezüglich der Einfachheit des Molekulargewichtes der aufgelösten Substanzen bedarf noch einer Prüfung. Sie lässt sich am besten so anstellen, dass man die aus den kryoskopischen Daten berechneten Erstarrungswärmen mit Hilfe des Eiskalorimeters kontrolliert. Wir haben diese Bestimmungen ausgeführt und verweisen bezüglich der Versuchsanordnung auf die frühere Abhandlung[2]) des einen von uns.

Die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Temp.	Gewicht der Substanz	Eingesogenes Quecksilber				Wärme-abgabe cal.
			Gesamt-menge	für das Silberrohr	für die Substanz	für 1 g Substanz	
fester Körper	108.8	1.7779	1.2905	0.4116	0.8789	0.4942	32.01
flüssige Krystalle	119.0	1.7779	2.2461	0.4493	1.7968	1.0106	65.45
	119.0	„	2.2445	0.4493	1.7952	1.0093	65.40

Nehmen wir die spezifische Wärme der flüssigen Krystalle nach der vorigen Abhandlung zu 0.53 an — der niedrigere Wert ist der wahrscheinlichste — und die Wärmekapazität des festen Körpers, wie sie sich aus unserer Messung ergiebt, zu 0.294, so folgt die Erstarrungswärme $w = 29.84$ cal.

[1]) Diese Zeitschr. 28, 645 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. 28, 285 (1899).

Wir sehen, dass dieser kalorimetrisch gefundene Wert mit dem Hulettschen recht gut übereinstimmt. Er ist etwas kleiner als unser aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes der isomorphen Mischung berechneter Wert, die Differenz beträgt 1·4 cal., das scheint darauf hinzudeuten, dass eine geringe Löslichkeit von *p*-Azoxyphenetol in *p*-Azoxyanisol vorhanden ist. Es geht aber mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Verhalten des untersuchten isomorphen Gemisches hervor, dass isomorphe Mischungen flüssiger Krystalle als Lösungen betrachtet werden müssen.

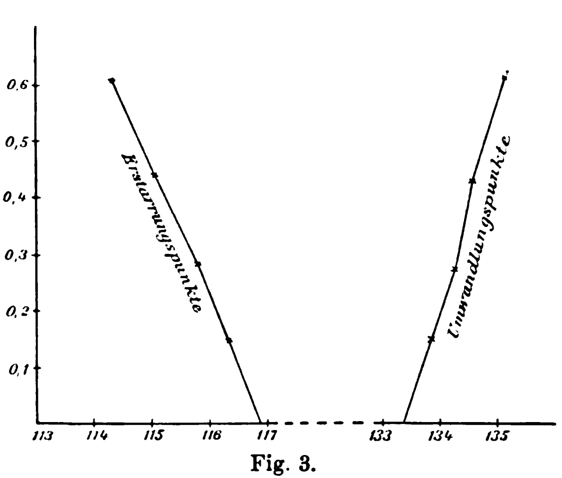
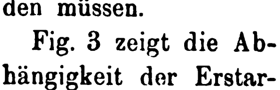


Fig. 3.


Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Erstarrungs- und der Umwandlungspunkte von der Zusammensetzung des Gemisches. Es geht aus dem Diagramm hervor, dass das Temperaturgebiet, innerhalb dessen das Gemisch in der Form flüssiger Krystalle besteht, mit der Konzentration an *p*-Azoxyphenetol zunimmt.

Nachträge.

Im Folgenden teilen wir eine Reihe von Versuchen mit, welche ursprünglich unternommen waren, um die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Depression des Umwandlungspunktes der flüssigen Krystalle auf ihre Verwendbarkeit hin zu prüfen.

Nach den Ergebnissen der Hulettschen Untersuchung, welche feststellte, dass bei der Ausscheidung von flüssigen Krystallen aus einer *p*-Azoxyanisollösung diese flüssigen Krystalle eine beträchtliche Menge des gelösten Körpers enthalten, muss zwar die Zuverlässigkeit der Methode als sehr zweifelhaft erscheinen. Indes haben sich doch einige interessante Regelmässigkeiten bei den Untersuchungen herausgestellt, die uns eine Publikation der Resultate als wünschenswert erscheinen lassen.

Es bedeutet:

L das Gewicht des *p*-Azoxyanisols,

m das Gewicht der gelösten Substanz, d die beobachtete Depression,

Δ die daraus berechnete Konstante der molekularen Depression.

L	m	d	Δ
	Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$.		$M = 182$.
12·29	0·0355	1·01	636·3
	0·1012	3·01	664·5
	0·1487	4·36	656·0
	Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}N_2O$.		$M = 198$.
14·00	0·1033	2·65	711·1
	0·2383	5·76	670·0
	0·5038	11·40	627·3
	Benzylalkohol, C_7H_8O.		$M = 108$.
12·25	0·0840	3·89	612·5
	0·1364	6·23	604·2
	0·1888	8·58	601·0
	Phtalsäurediäthylester, $C_{12}H_{14}O_4$.		$M = 222$.
9·34	0·0386	1·42	763·0
	0·1012	4·02	823·7
	0·1636	6·70	859·4
	Benzylmethyläther, $C_8H_{10}O$.		$M = 132$.
14·08	0·0452	1·70	725·4
	0·1122	4·07	694·7
	0·1747	6·29	694·7
	Chinolin, C_9H_7N.		$M = 129$.
14·40	0·1474	5·30	668·0
	0·2050	7·15	647·8
	0·4688	15·70	622·3
	Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$.		$M = 226·9$.
10·137	0·0176	0·56	731·9
	0·0412	1·28	714·6
	0·1045	3·16	695·5
	Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$.		$M = 208$.
10·912	0·0172	0·59	778·5
	0·0512	1·60	709·3
	0·1019	3·10	690·5
	Naphtazarin, $C_{10}H_6O_4$.		$M = 190$.
10·029	2·0280	0·74	503·6
	Dihydronaphtylenoxyd, $C_{10}H_8O_2$.		$M = 174$.
13·12	0·1346	4·10	679·4
	0·2209	4·65	671·5
	0·4701	14·05	666·6

L	m	d	Δ
	Salicylsäuremethylester, $C_8H_8O_3$.		$M = 152$.
10·65	0·0999	2·72	629·9
	0·1503	5·65	608·4
	0·1951	7·52	599·1
	Resorcin, $C_6H_6O_2$.		$M = 110$.
9·743	0·0166	0·95	613·3
	0·0414	2·40	621·3
	Brenzkatechin, $C_6H_6O_2$.		$M = 110$.
9·852	0·0260	1·44	600·2
	0·0558	3·11	604·0
	Hydrochinon, $C_6H_6O_2$.		$M = 110$.
9·969	0·0513	2·79	596·4
	Naphtoresorcin, $C_{10}H_{10}O_2$.		$M = 160$.
10·201	0·0230	1·05	745·0
	0·0407	1·73	693·7
	2-7-Dioxynaphtalin, $C_{10}H_{10}O_2$.		$M = 160$.
10·95	0·0164	0·58	619·6
	o-**Nitrophenol**, $C_6H_5NO_3$.		$M = 139$.
14·096	0·0925	2·95	624·8
	0·2182	6·75	606·1
	0·4799	14·45	590·0
	p-**Nitrophenol**, $C_6H_5NO_3$.		$M = 139$.
13·23	0·1050	3·30	577·9
	0·2151	6·93	592·7
	0·4773	15·17	584·5

Bei den ersten Untersuchungen über die molekulare Depressionskonstante des *p*-Azoxyanisols waren sieben Körper, bei denen zu erwarten war, dass sie keine Associationen zeigen würden, verwendet, und es hatte sich dabei herausgestellt, dass die Konstante für alle Körper nahezu die gleiche — sie bewegt sich zwischen 719 und 767 — war. Es zeigt sich nun bei unseren neueren Bestimmungen, dass es noch eine ganze Reihe von Körpern giebt, deren Konstante ebenfalls in die oben erwähnten Grenzen hineinfällt, es findet sich allerdings auch eine grössere Zahl von Körpern, bei denen erhebliche Abweichungen vorhanden sind. Bei den weitaus meisten Verbindungen sind die gefundenen Werte kleiner, bei einer einzigen, dem Phtalsäurediäthylester, sind sie

grösser. Die stärksten Abweichungen — die Konstante geht herunter bis 503 — finden sich bei hydroxylhaltigen Körpern, so dass wir wohl in einer grossen Zahl von Fällen als Grund der Abweichung die Bildung von Molekularkomplexen anzunehmen haben. Überall reicht diese Erklärung nicht aus, das Azobenzol z. B., welches in anderen Lösungsmitteln nie zu Associationen neigt, zeigt ebenfalls zu niedrige Werte.

Jedenfalls bleibt die Thatsache bestehen, dass die Grenzen, zwischen denen die Depressionskonstanten schwanken, ziemlich enge sind. Man kann daraus, wie dies Hulett gethan hat, den Schluss ziehen, dass der Verteilungskoëffizient zwischen der anisotropen und der isotrop-flüssigen Modifikation des *p*-Azoxyanisols für viele Körper nahezu gleich ist.

Die untersuchten Substanzen gehören den allerverschiedensten Körpergruppen an, so dass wohl der Schluss erlaubt ist, dass die Zahl der Verbindungen, bei denen der Verteilungskoëffizient nahezu konstant ist, mit den untersuchten noch nicht erschöpft sei, es scheint vielmehr eine eigentümliche, für die organischen Körper gültige Regelmässigkeit vorzuliegen.

Sollte sich diese Regelmässigkeit thatsächlich als eine allgemeine erweisen — die Untersuchungen über den Verteilungskoëffizienten müssen dann allerdings noch weiter ausgedehnt werden — so würden auch die Bedenken gegen die Verwendung der Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Depression des Umwandlungspunktes vom *p*-Azoxyanisol schwinden. Eine Präzisionsmethode ist sie auf keinen Fall, und sie kann in dieser Beziehung mit den Gefrierpunktsmethoden keinen Vergleich aushalten, indes dürfte sie im organischen Laboratorium recht brauchbare Resultate liefern.

Im Folgenden geben wir die Ergebnisse von Untersuchungen wieder, welche ursprünglich den Zweck hatten, die Depressionskonstante und die Umwandlungswärme vom *p*-Azoxyphenetol und vom Cholesterylbenzoat zu bestimmen. Die gelöste Substanz ist Benzophenon.

Zu diesem Zwecke sind sie, nach den Hulettschen Untersuchungen, nicht zu brauchen, da sie aber immerhin eine Anschauung von dem Verteilungskoëffizienten zwischen den beiden flüssigen Modifikationen gewähren, so seien sie hier niedergelegt.

p-Azoxyphenetol.

L	Benzophenon	d	Δ
3·8720 g	0·0075 g	0·77°	713
„	0·0433	4·32	714

Cholesterylbenzoat.

L	Benzophenon	d	Δ
9·383 g	0·0252 g	1·70°	1151
	0·0730	4·90	1145
	0·1335	9·20	1176

Hulett hat weiter versucht, aus der Änderung des Umwandlungspunktes der flüssigen Krystalle mit dem Druck nach der Thomson-Clausiusschen Formel die Umwandlungswärme zu ermitteln. Er berechnet für

p-Azoxyanisol	0·71 cal.
p-Azoxyphenetol	1·7 „
Cholesterylbenzoat	0·32 „

Der eine von uns hat früher[1]) über die spezifischen Wärmen des *p*-Azoxyanisols gearbeitet und eine Reihe von kalorimetrischen Messungen ausgeführt, welche ebenfalls einen Schluss auf die Grösse der Umwandlungswärme gestatten, wenn auch die Messungen, wie dies an der zitierten Stelle auseinandergesetzt ist, wahrscheinlich mit einem Versuchsfehler behaftet sind. Es ergiebt sich beim *p*-Azoxyanisol die Umwandlungswärme zu 1·32 cal.; es geht auch hieraus ohne Zweifel hervor, dass die kryoskopischen Daten beim *p*-Azoxyanisol zu einer Berechnung der Umwandlungswärme nicht herangezogen werden dürfen, weil das Lösungsmittel bei der Umwandlung in die flüssigen Krystalle nicht in reinem Zustande zur Ausscheidung gelangt, sondern selbst ein beträchtliches Lösungsvermögen für fremde Körper besitzt.

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 286 (1899).

Marburg i. H., Chem. Institut der Universität.

Referate.

148. Änderungen des Druckes im Inneren geschlossener evakuierter Rezipienten, die dem Einfluss des elektrischen Stromes unterworfen sind von G. Séguy (Compt. rend. **127**, 385—387. 1898). Die Untersuchung der Leuchterscheinungen eines evakuierten Rohres führt Verf. zu dem Schlusse, dass beim Durchgehen irgend eines Stromes durch solche Rohre der Druck des restierenden Gases nicht homogen, sondern an der Kathode am geringsten, an der Anode am grössten sei. Für ein Rohr, welches auf einen mittleren Druck von 10^{-6} Atm. ausgepumpt war, wird der Druck nahe der Anode (aus der Luminescenz) auf 10^{-3} Atm. geschätzt. *R. Abegg.*

---

149. Einfluss elektromagnetischer Wellen auf die elektrische Leitfähigkeit krystallinischen Selens von B. Agostini (Nuov. Cim. [4] **8**, 81—89. 1898). Ein Selenpräparat, welches durch Belichtung seinen Widerstand um 60—80% verminderte, zeigte unter dem Einfluss möglichst kleiner nach Righi erzeugter elektrischer Wellen nur Widerstandsänderungen von der Grössenordnung 1%, welche bei dem Widerstand von ca. 200000 Ω die Versuchsfehler kaum überschreiten. Ausserdem liegen die Änderungen, allerdings nur bei verschiedenen Versuchsanordnungen, wechselnd im Sinne einer Abnahme oder Zunahme, während sie bei einer Versuchsreihe stets gleichsinnig sind. Der Effekt auf die Leitfähigkeit ist jedenfalls für elektrische Schwingungen verschwindend gegenüber dem Lichteffekt.

R. Abegg.

---

150. Über die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in sauren Lösungen. I. von T. Ericson (Bihg. till. K. Svensk. Vet. Akad. Handlgr. **22**, Afd. II. Nr. 4. 42 S. 1897. Schwedisch). Um die schon vielfach bearbeitete Frage nach der Lösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren vom Standpunkt der modernen Lösungstheorien zu behandeln, untersucht Verf. die Einwirkung verdünnter Säuren auf ein Zink von stets gleicher Beschaffenheit, aber nicht völliger Reinheit. Drähte von gegebenen Dimensionen, also gleichem Gewicht und gleicher Oberfläche, werden in luftdicht verschlossene Flaschen eingehängt und durch ein Gasableitungsrohr der entwickelte Wasserstoff zu bestimmten Zeiten gemessen. Die Rührung durch die aufsteigenden Gasblasen wurde als genügend erachtet, was mindestens im Anfang zu bezweifeln sein dürfte. Die Einwirkungsgeschwindigkeit — nach der austretenden Gasmenge beurteilt — nimmt im Einklang mit früheren Autoren erst zu bis zu einem sehr flachen Maximum, um schliesslich nach Massgabe der sich verringernden Metalloberfläche bis Null abzunehmen.

Die erste Periode, die Induktionszeit, während welcher kein Gas austritt, findet sich um so länger, je verdünnter die Säure und je geringer die (weiterhin beobachtete) Lösungsgeschwindigkeit ist, sie wird verkürzt durch Salz- und Alkoholzusatz und durch Temperaturerhöhung. Verf. hält diese Erscheinung für

veranlasst durch die Gashülle, welche das Metall zu Anfang der Einwirkung dicht umgiebt und der Säure entzieht, und sucht dies durch Messung des Widerstands zwischen zwei in $^1/_{10}$-norm. HCl tauchenden sich lösenden Zinkelektroden zu belegen, wobei ein deutlicher Parallelismus von Leitfähigkeit und Lösungsgeschwindigkeit beobachtet wird; doch ist die Leitfähigkeit während der Induktionszeit bei weitem nicht klein genug (ca. $^1/_8$ derjenigen beim Maximum), um die scheinbar unmessbar kleine Reaktionsgeschwindigkeit während der Induktionszeit zu erklären. Dagegen sprechen dem Ref. alle mitgeteilten Umstände dafür, dass die Induktionszeit im wesentlichen nichts anderes ist, als die Zeit, bis zu welcher die Flüssigkeit mit dem sich lösenden Wasserstoff gesättigt ist, was sich leicht aus einer Abhängigkeit vom Flüssigkeitsvolum ergeben würde.

Der Einfluss der Säurekonzentration wird zwischen 0·05- bis 0·3-norm. HCl und 0·1- bis 0·5-norm. H_2SO_4 (ob mol.-normal oder äquiv.-normal wird nicht angegeben, doch ist letzteres wahrscheinlich) geprüft und findet sich für beide 0·1-norm. Säuren etwa gleich, nämlich 0·13 ccm H_2 (750 mm Hg, 18°) pro Minute bei Zimmertemperatur. Bei Schwefelsäure steigt die Maximalgeschwindigkeit proportional der Konzentration, bei Salzsäure viel schneller.

Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion zwar, aber im Vergleich zu anderen Reaktionen ungeheuer wenig; die grösste Steigerung von 3° bis 65° beträgt nur ca. 100%.

Der Zusatz von Alkoholen und anderen organischen Stoffen wirkt annähernd gleichstark verzögernd bei Normalgehalt an Fremdkörper. Die Verzögerung ist relativ grösser für geringe als grosse Zusätze, z. B. 0·13 Lösungsgeschwindigkeit ohne Zusatz, 0·11 für 0·5-norm. Methylalkohol, 0·09 für 1-norm., 0·07 für 3-norm., 0·05 für 5-norm., ($^1/_{10}$-norm. H_2SO_4). Essigsäure wirkt, wie schon Guldberg und Waage fanden[1]), beschleunigend.

Neutralsalze (Zusatz 0·2- bis 7-normal) mit gleichem Anion wie die Säure wirken bei Sulfaten verzögernd abnorm stark $ZnSO_4$, wegen Bildung saurer Salze bei den Chloriden wirken geringe Mengen verzögernd, bei über 1·5-normal an Chlorid jedoch stark beschleunigend, bei Mg- und Ca-Salz wird ein Maximum erreicht.

Zum Schluss wird der Mechanismus der Säureeinwirkung als Superposition der spezifisch-chemischen Wirkung der Säure und der elektrochemischen Aktion zwischen Zink und seinen metallischen Verunreinigungen aufgefasst. Letztere wird durch erhöhte Leitfähigkeit des Elektrolyten begünstigt. Die vom Verf. gemessene Leitfähigkeitsverringerung z. B. durch Alkoholzusatz ist jedoch viel geringer als die der Lösungsgeschwindigkeit. Neutralsalze erhöhen die gesamte Leitfähigkeit, vermindern aber die spezifische Säurewirkung (H-Ionen-Konzentration), wirken sich also entgegen. Eine exakte Darstellung der beobachteten Lösungsgeschwindigkeit auf Grund dieser Annahmen zeigt sich jedoch als unausführbar.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden. *R. Abegg.*

---

151. **Über die Geschwindigkeit Hertzscher Wellen in dielektromagnetischen Medien** von V. Boccara und A. Gandolfi (Nuov. Cim. (4) 8, 81—89. 1898). Verff. prüfen die Forderung der elektromagnetischen Lichttheorie, dass die

[1]) Siehe Ostwalds Klassiker Nr. 104, Seite 47—49.

Geschwindigkeit elektrischer Wellen V_1 in Luft und V in einem Medium der Dielektrizitätskonstante ε und der Magnetisierungskonstante μ der Gleichung genügt:

$$\frac{V}{V_1} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon . \mu}}.$$

Die dielektromagnetischen Medien werden nach einer Idee von Birkeland aus Paraffin mit variablen Zusätzen von reduziertem Eisen dargestellt. Es wird deren μ und ε bestimmt mittels Magnetometers, resp. ballistischen Galvanometers, sowie das Verhältnis V/V_1 mittels elektrischer Wellen nach Righi. Folgende Tabelle enthält die mit sechs Ziffern gegebenen Versuchsdaten (abgerundet):

Medium Paraffin mit	μ	ε	$\sqrt{\varepsilon . \mu}$	V_1/V
5% Eisen	1·040	1·83	1·58	1·62
10%	1·100	3·08	1·86	1·90
15%	1·156	3·58	2·01	2·10
20%	1·221	4·67	2·39	2·29
30%	1·396	6·25	2·95	2·79
40%	1·622	8·33	3·68	3·56

Die Übereinstimmung zwischen V_1/V und $\sqrt{\varepsilon . \mu}$ ist annähernd. Da in den benutzten Medien der eine Bestandteil dielektrisch, der andere magnetisch wirkt, so ist ein solches System wohl nicht als den Annahmen der Theorie streng entsprechend anzusehen, und es wäre der Gegenversuch von Interesse, das Verhalten von Paraffin mit eingelagerten unmagnetischen Metallen im gleichen Sinne zu prüfen.

R. Abegg.

---

152. **Über die Verbindungen des Lithiumchlorids mit Methylamin** von J. Bonnefoi (Compt. rend. **127,** 516—519. 1898). Zunächst wird die Lösungswärme von 1 Mol Methylamin in zwei Litern Wasser zu + 120·5 K ermittelt. Methylamin bildet analog dem Ammoniak siehe Ref. **29,** 383 mit wasserfreiem Lithiumchlorid die Verbindungen $LiCl + CH_3NH_2$, $LiCl + 2\,CH_3NH_2$ und $LiCl + 3\,CH_3NH_2$. Es werden die Dissociationsspannungen des Methylamins bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und es findet sich für:

$LiCl + CH_3NH_2$	$LiCl + 2\,CH_3NH_2$	$LiCl + 3\,CH_3NH_2$
bei + 66·2° 505 mm Hg	+ 27° 149 mm	+ 22·4° 289 mm
+ 71° 642	+ 40° 347	+ 35° 600
+ 74·4° 819	+ 50·2° 642	+ 40·5° 827
Lösungswärme in 6 Litern	Lösungswärme in 8 Litern	Lösungswärme in 10 Litern
+ 66·6 K	+ 66·5 K	+ 78·9 K.

Aus den Variationen der Dissociationsspannungen mit der Temperatur berechnen sich die Bildungswärmen aus CH_3NH_2 und der nächstniedrigeren $LiCl$-Methylaminverbindung nach der Clausius-Clapeyronschen Formel zu 138·4 K, resp. 121·1 K, resp. 109·7 K, während in bester Übereinstimmung die kalorimetrischen Bestimmungen 138·2 K, resp. 120·6 K, resp. 108·1 K liefern.

R. Abegg.

---

153. Darstellung und Eigenschaften des Stickstoffcalciums von H. Moissan (Compt. rend. **127**, 497—501. 1898). Reines Calciummetall verbrennt bei hoher Temperatur in Stickstoff zu Ca_3N_2, einer gelbbraunen Verbindung vom ungefähren Schmelzpunkt 1200°. Die Eigenschaften und Reaktionen werden beschrieben, unter denen am charakteristischsten die heftige Zersetzung mit Wasser in NH_3 und $Ca(OH)_2$ ist. *R. Abegg.*

---

154. Thermische Untersuchung des Natriumsub- und -superoxyds von de Forcrand (Compt. rend. 127, 514—516. 1898). Es werden folgende Bildungswärmen für die festen Oxyde des Natriums gefunden:

$$Na_3 + O = 1016\,K;\quad Na_2 + O = 1004\,K;\quad Na_2 + O_2 = 1198\,K.$$

R. Abegg.

---

155. Thermische Daten der Isoamylmalonsäure. Vergleich mit der isomeren Korksäure von G. Massol (Compt. rend. **127**, 526—527. 1898). Die Neutralisationswärme ersterer Säure findet sich mit 1 und 2 KOH zu 139 und 278·5 K. Die Lösungswärme des neutralen K-Salzes pro Mol (250 g) in 8 Litern ist + 64·4 K für wasserfreies Salz, welches nur schwer aus dem Monohydrat zu gewinnen ist. Die Bildungswärme des Salzes aus fester Säure und Base ist + 467 K gegen + 448 für korksaures Kalium. Dies bestätigt die früher gemachte Bemerkung, dass die normalen Säuren geringere Wärmewerte besitzen, als die Isomeren mit verzweigter Kohlenstoffkette. *R. Abegg.*

---

156. Einwirkung von Natrammonium auf Arsen von C. Hugot (Compt. rend. **127**, 553—555. 1898). Aus Arsen und Natrium bildet sich mit flüssigem Ammoniak, resp. der Lösung des Natriums in diesem die rote Verbindung $AsNa_3NH_3$, welche in Ammoniak wenig löslich ist. *R. Abegg.*

---

157. Über Maxima und Minima scheinbarer Helligkeit durch optische Illusion von C. H. Wind (Versl. K. A. v. W. Amsterdam, 24. Juni 1898, S. 7 bis 14). Betrachtungen über die sonderbare Erscheinung, dass, wenn in einer Fläche zwei Zonen verschiedener (wirklicher) Helligkeit durch eine Übergangszone verbunden sind, deren Helligkeit kontinuierlich von der der lichtstärkeren zu der der lichtärmeren abnimmt, dass dann diese Übergangszone von der helleren Zone durch einen noch helleren Streifen und von der dunkleren Zone durch einen noch dunkleren Streifen getrennt erscheint. Verfasser setzt die Erscheinung mit verschiedenen anderen dieser Art in Beziehung und schliesst, dass auch hier eine optische Illusion vorliegt, und dass niemals Vorsicht genug beachtet werden kann bei Beobachtungen von Helligkeitsmaxima und -minima. *van Laar.*

---

158. Über den Einfluss der Dimensionen der Leuchtquelle bei Fresnelschen Beugungserscheinungen und über die Beugung von X-Strahlen von C. H. Wind (Versl. K. A. v. W. Amsterdam, Juni 1897, S. 448; 7. Juli 1897, S. 79—84; 8. Juli 1898, S. 88—95). Theoretische Erörterungen, welche nicht zu kurzem Auszug geeignet sind, und darauf gegründete Versuche. Die gegebene Theorie war jedoch nicht im stande, die Thatsache zu erklären, dass bei einer

schräg zulaufenden Diffraktionsspalte die beiden Hauptmaxima auch nach ihrem Zusammentreffen als zwei getrennte Streifen erscheinen, während doch erwartet werden konnte, dass schon bald nach dem Kreuzpunkte eine ziemlich gleichmässige maximale Intensität der Mitte des Diffraktionsbildes über das ganze Gebiet zwischen den beiden Stellen maximaler Intensität auftreten würde. Doch findet dieses seine Erklärung in der soeben referierten optischen Illusion, wodurch man hier (wo eine Zone gleichmässiger maximaler Intensität nach beiden Seiten in Zonen von kontinuierlich abnehmender Lichtstärke übergeht) zwei einzelne Maxima an den Rändern der Zone maximaler Intensität beobachtet.

Auch giebt diese optische Illusion eine Erklärung einiger anderer, bisher ungelöster Schwierigkeiten, und kommt man u. a. auf Grund von Analogie zwischen den Licht- und X-Strahlenbildern zu der wahrscheinlichen Annahme, dass auch X-Strahlen Undulationen des Äthers sind. Aus von Wind angestellten Beobachtungen kommt man dann zum Schluss, dass — vorausgesetzt, dass von einer Wellenlänge bei X-Strahlen die Rede sein kann:

$$\lambda_x < 0{,}2\,\mu\mu > 0{,}12\,\mu\mu$$

sein muss (erste und dritte Beobachtung), während die zweite und vierte Beobachtung ergiebt: $\lambda_x = \pm\, 0{,}18\,\mu\mu > 0{,}15\,\mu\mu$.

Der Verfasser schliesst mit der Bemerkung, dass, obschon aus seinen Betrachtungen und Beobachtungen die Konklusion nicht völlig gerechtfertigt erscheint, dass auch X-Strahlen Diffraktion zeigen und eine Wellenlänge besitzen von der Ordnung 0,1 bis 0,2 $\mu\mu$, doch daraus wohl die grosse Wahrscheinlichkeit dieser Annahme hervorgeht. Eine fortgesetzte Untersuchung in dieser Richtung ist sehr wünschenswert. Jedenfalls dürfte schon jetzt feststehen, dass $\lambda_x < 0{,}2\,\mu\mu$ ist.

van Laar.

---

159. Über den Zustand von in Wasser unlöslichen Substanzen, in Gelatine gebildet von C. A. Lobry de Bruyn (Versl. K. A. v. W. Amsterdam, 8. Juli 1898, S. 61—65). Während wir eine ausgedehnte Kenntnis der Eigenschaften der kolloïdalen Mischungen oder Lösungen, speziell in physikalisch-chemischer Richtung, seit Jahren dem Prof. van Bemmelen verdanken [wobei neben anderen Eigenschaften quantitativ die Änderungen studiert wurden, welche eine mit Wasser zubereitete kolloïdale Mischung (ein Hydrogel) bei Temperaturänderungen oder wechselnden Feuchtigkeitszuständen der Umgebung erleidet] beziehen sich die Beobachtungen von Lobry de Bruyn nicht auf Änderungen der kolloïdalen Mischung als solche, sondern auf den Einfluss des Hydrogels auf den physikalischen Zustand amorpher, unlöslicher Körper, welche im Hydrogel als Medium entstehen.

Die Beobachtungen schliessen sich der bekannten Thatsache an, dass bei qualitativer Analyse Präzipitate ausbleiben bei Gegenwart von Substanzen wie Gummi; dass z. B. Silberchromat nicht gefällt wird in Gelatinelösung, dass $AgNO_3$ + KBr in 5% Gelatinelösung kein Niederschlag von $AgBr$ ergiebt (nur eine schwache Opalescenz) etc. Schon Cohen hatte im letzteren Falle nachgewiesen, dass trotzdem die Umsetzung von $AgNO_3 + KBr$ vollständig war, und dass thatsächlich $AgBr$ gebildet war, da die Leitungsfähigkeit in Gelatinelösung derjenigen des KNO_3 gleich war. Doch bleibt der Niederschlag bei Gegenwart von Gelatine aus, während im Wasser reichliches Präzipitat beobachtet wird. Der gebildete amorphe Körper bleibt kolloïdal gelöst.



Aus Lobry de Bruyns Versuchen hat sich nun ergeben, dass — was unter Umständen bisweilen bei rein wässerigen Lösungen beobachtet wird (z. B. die interessante Erscheinung, dass einige Körper [Kieselsäure, Titansäure, Chrom- und Eisenhydroxyd, Schwefelarsen, Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Selen] kolloïdal in Lösung bleiben können) — bei Lösungen in wässeriger Gelatine Regel ist. So verhielten sich z. B. die Halogenverbindungen des Silbers, die Sulfate und viele Hydroxyde der schweren Metalle, metallisches *Ag*, *Au* und *Hg*, Silberchromat, Berlinerblau, Kupfer-Ferrocyanid, Bleijodid, MnO_2, etc. Alle diese ergaben durchsichtige Gelatinen, welche bei Abkühlung fest werden, durchsichtig bleiben, aber oft bei auffallendem Lichte eine innere Reflexion oder Fluorescenz zeigen. Es bilden sich hierbei wahrscheinlich mikroskopisch unsichtbare Teilchen von äusserst geringer Grösse, zwischen derjenigen der Moleküle und der mit den stärksten Vergrösserungen noch sichtbaren Partikelchen. Man darf annehmen, dass die Verteilung der Substanz in Gelatine sich der der gelösten Körper im Wasser nähert. Doch verliert gegenüber dergleichen Erscheinungen der Begriff des „Gelöstseins" seine Schärfe.

Speziell bei gefärbten Niederschlägen ist die Erscheinung insofern bemerkenswert, dass die Färbung uns nicht in Unsicherheit lässt über das Stattfinden der Umsetzung (wie bei $AgCl$ und $AgBr$), und es also zur Überzeugung keiner Leitfähigkeitsbestimmungen bedarf.

Die Bildung von kolloïdalem Silber (von Carey Lea in wässeriger Lösung zuerst dargestellt) findet in Gelatine mit $AgNO_3$ schon unter Einfluss des Lichtes statt. Es gelang nicht, Körper, welche krystallinisch präzipitieren oder bald krystallinisch werden, in Gelatine kolloïdal gelöst zu erhalten. Calciumoxalat, Baryumsulfat, Ammonium-Magnesiumphosphat etc. zeigen sich in Gelatine als mikroskopisch gut gebildete Krystalle oder als krystallinische Teilchen.

Besonders interessant sind noch die chemischen Reaktionen, welche durch Diffusion der in Gelatine gelösten Substanzen ausgeführt werden können. Wird eine $NaCl$-Gelatine mit einer Silberchromat-Gelatine umgeben, so diffundiert [die Geschwindigkeit dieser Diffusion ist bei in Ionen gespalteten Salzen in Gelatine ebenso gross, wie im Wasser (Graham und Hugo de Vries)] das $NaCl$ aus der ersteren nach der zweiten Gelatine, da das kolloïdale Silberchromat nicht oder nur äusserst wenig diffundierbar ist. Das steinrote Silberchromat wird in $AgCl$ umgesetzt, welches ebenfalls kolloïdal in Lösung — also durchsichtig — bleibt, und sich als ein Ring in der Lösung ausbreitet. *van Laar.*

---

160. Über einen Apparat zur Dichtebestimmung von pulverartigen Substanzen von G. J. W. Bremer (Recueil Pays-Bas **17,** 263—269. 1898.) Wenn man das Gewicht einer pulverartigen Substanz z. B. bis auf ein Tausendstel genau zu bestimmen wünscht, ist es zur Reduktion auf den leeren Raum erforderlich, die Dichte genau zu kennen. In Fällen, wo die Substanz in Wasser oder Alkohol löslich ist, und man dieselbe nicht mit Öl oder Petroleum verunreinigen will, und das Koppsche Volumenometer nicht hinreichend genaue Resultate geben würde, wird das neue Bremersche Volumenometer ausgezeichnete Dienste leisten. Das Prinzip des sehr einfachen Instrumentes, welches jedermann sich leicht selber anfertigen kann, und dessen nähere Beschreibung man im Original finden wird, ist dieses, dass man die Druckerniedrigung misst, wenn ein bekanntes Volum *V*,

in welchem sich Luft unter Atmosphärendruck H befindet, mit einem anderen ebenfalls bekannten Volum v vermehrt wird. Man hat dann offenbar:

$$VH = (V + v)\ (H - h),$$

folglich:

$$V = v \frac{H - h}{h}. \qquad \text{(a)}$$

Der Versuch wird jetzt wiederholt, wenn die Substanz, deren Dichte bestimmt werden soll, sich im Volum V (ein Fläschchen mit Rohrverlängerung) befindet. Sei das Volum der Substanz x, so ist jetzt:

$$(V - x)\ H = (V - x + v)\ (H - h'),$$

wenn h' die neue Druckerniedrigung ist. Hieraus, mit Rücksicht auf (a):

$$x = V - v\,\frac{H - h'}{h'} = v\left(\frac{H}{h} - \frac{H}{h'}\right),$$

und folglich wird, wenn p das gemessene Gewicht der Substanz ist, die Dichte gefunden aus:

$$d = \frac{p}{x} = \frac{p}{vH}\,\frac{hh'}{h' - h}.$$

So bestimmte Bremer die Dichte des Ag_2O_2 zu:

$$d = 2{\cdot}122.$$

van Laar.

---

161. Über die Temperatur des Festwerdens der Stearin- und Palmitinsäure, insbesondere von deren gegenseitigen Mischungen von L. E. O. de Visser (Recueil Pays-Bas **17**, 182—189; 346—348. 1898). Die bekannten Versuche von Heintz wurden wiederholt. De Visser bediente sich dabei der Methode des Festwerdens, welche immer den Vorzug gewährt gegenüber der Methode des Schmelzens, falls nur sorgfältig jede Überschmelzung verhütet werde. Gefunden wurde für Stearinsäure 69·320° und für Palmitinsäure 62·618°. Bei Mischungen der beiden Säuren wurde nun folgendes gefunden:

Gewichtsteile Stearinsäure auf 100 Teile der Mischung	Temperatur des Festwerdens	Gewichtsteile Stearinsäure auf 100 Teile der Mischung	Temperatur des Festwerdens
100	69·32	43	56·31
90	67·02	42	56·25
80	64·51	41	56·19
70	61·73	40	56·11
60	58·76	39	56·00
55	57·20	38	55·88
54	56·85	37	55·75
53	56·63	36	55·62
52	56·50	34	55·38
51	56·44	32	55·12
50	56·42	30	54·85
49	56·41	29	54·92
48	56·40	25	55·46
47	56·40	20	56·53
46	56·39	15	57·80
45	56·38	10	59·31
44	56·36	0	62·618

Die hiermit korrespondierende Kurve (Gehalt an Stearinsäure auf der X-Axe, Temperaturen auf der Y-Axe) besitzt erstens zwei Inflexionspunkte, bei 54%, und bei 47·5%, wo die Tangente an der X-Axe parallel ist. Diese Erscheinung ist auf Bildung von festen Lösungen zurückzuführen. Die auskrystallisierende feste Phase wird nämlich fortwährend reicher an Palmitinsäure, so dass die Erniedrigung der Gerinnungstemperatur von 56·85° an fortwährend geringer wird, um bei 56·40° = 0 zu werden; alsdann besitzt die ausgeschiedene feste Lösung die nämliche Zusammensetzung wie die flüssige Mischung. Diese letztere wird daher bei der korrespondierenden Zusammensetzung (etwa 47·5%) während der ganzen Krystallisationsdauer ihre Zusammensetzung nicht ändern, indem auch die Gerinnungstemperatur dabei unveränderlich (56·40°) bleibt. Der direkte Versuch bestätigte diese Folgerung.

Die niedrigste Temperatur, welche beobachtet wurde, ist 54·82° und bezieht sich auf einen Gehalt von 29·76%. Das ist der kryohydratische Punkt. Auch hier bleibt die Temperatur während der ganzen Krystallisationsdauer konstant, doch giebt es hier zwei feste Phasen: eine feste Lösung von Palmitinsäure in Stearinsäure, und von Stearinsäure in Palmitinsäure. (Bei 56·40° war nur eine feste Phase [Lösung] vorhanden.) Auch diese letztere Folgerung wurde durch Nebenversuche bestätigt. *van Laar.*

---

162. **Untersuchungen über semi-permeabele Wände** von J. Myers (Recueil Pays-Bas **17**, 177—181. 1898). Verfasser fand im Gegensatz zu Versuchen von Ostwald, dass die semi-permeabelen Wände nicht als Ionensiebe zu betrachten sind, und dass sie sich auch nicht als metallische Leiter oder Elektrolyte verhalten. Denn einerseits verliert z. B. das Kation seine Ladung nicht in dem Augenblick, dass es die semi-permeabele Wand berührt oder passiert; und andererseits wird der elektrische Strom bei den Präzipitaten, welche die semipermeabelen Wände bilden, nicht fortgeleitet durch Ionentransport. *van Laar.*

---

163. **Die Hall-Erscheinung in Elektrolyten** von E. van Everdingen (Versl. K. A. v. Wet. 8. Juni 1898, S. 46—53; Comm. Leiden, Nr. 41). Auf Grund theoretischer Betrachtungen findet van Everdingen für den Hall-Effekt in Elektrolyten:

$$\frac{E_z}{E_x} = -\mu H\,(U - V),$$

wo E_z und E_x resp. die Potentialdifferenzen in der Entfernung von 1 cm längs der Z- und X-Axe bezeichnen, H die Intensität des magnetischen Feldes (in absoluten Einheiten), U und V die Ionengeschwindigkeiten für eine elektromotorische Kraft von 1 c. g. s.-Einheit pro cm, und μ ein Koëffizient ist, welcher = 1 ist, wenn der gelöste Elektrolyt nicht, und = $^1/_2$, wenn derselbe total dissociiert ist.

Nun fand Bagard für eine halbnormale $CuSO_4$-Lösung, wenn $H = 385$:

$$\frac{E_z}{E_x} : H = 13.10^{-7},$$

während $V - U = 11·10^{-13}$ ist. Also gar keine Übereinstimmung.

Bei einer $^1/_{16}$ norm. Lösung giebt die Beobachtung mit $H = 962$ (das intensivste magnetische Feld, welches von Bagard benutzt wurde):

$$\frac{E_z}{E_x} : H = 35.10^{-7},$$

während jetzt $V - U = 14.10^{-13}$ ist. Somit wiederum keine Übereinstimmung. Bedenkt man dabei, dass bei den viel genaueren Versuchen von Chiavassi sogar das Vorzeichen des beobachteten Effektes nicht immer das nämliche war, so erscheint es nicht zu gewagt, hieraus zu folgern, dass die bis jetzt in Elektrolyten beobachtete galvanomagnetische Potentialdifferenz nicht durch die Hall-Erscheinung verursacht wird. Und da die kleinste Potentialdifferenz, welche bei den sehr genauen Versuchen von Chiavassi noch beobachtet werden konnte, ungefähr 5.10^{-5} Volt war, während der grösste oben berechnete Hall-Effekt bei $E_x =$ 1 Volt pro cm und $H = 10000$ nur $1{\cdot}4.10^{-8}$ betragen würde, so ist vorläufig auf Beobachtungen an flüssigen Elektrolyten zu verzichten, und kann mehr erwartet werden von Versuchen wie diejenigen Rieckes an Wismut (Göttinger Nachrichten 1898). *van Laar.*

---

164. Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen in Wismut von E. van Everdingen (Versl. K. A. v. Wet. 8. Juli 1898, S. 95—105; Comm. Leiden, Nr. 42). In seiner zweiten Abhandlung vergleicht van Everdingen dann auch die Resultate seiner eigenen Beobachtungen mit der Rieckeschen Theorie. Unter Annahme der Weberschen Hypothese, dass ein galvanischer Strom stets von einem Wärmestrom begleitet wird, und umgekehrt, findet Riecke für die vier transversalen Effekte:

Für den Koëffizient der galvano-magnetischen Temperaturdifferenz (Magnetfeld 1, Potentialdifferenz 1 pro cm):

$$a = \frac{uv(u + v)}{ug_n + vg_p}.$$

Für die Drehung der Äquipotentiallinien bei der Hall-Erscheinung:

$$b = \frac{u^2 g_n - v^2 g_p}{ug_n + vg_p}.$$

Für den Koëffizienten der thermo-magnetischen Potentialdifferenz:

$$c = \frac{g_p g_n (u + v)}{ug_n + vg_p}.$$

Für den Koëffizienten der thermo-magnetischen Temperaturdifferenz (Drehung der Isothermen):

$$d = \frac{uv(g_p - g_n)}{ug_n + vg_p},$$

aus welchen vier Gleichungen also, sind a, b, c und d bekannt, die Grössen u, v, g_p und g_n berechnet werden können. u und v sind hier die Geschwindigkeiten der positiven und negativen Teilchen bei einer Potentialdifferenz 1 pro cm; g_p und g_n bei einer Temperaturdifferenz von 1° pro cm. Aus den Beobachtungen von Riecke und von v. Ettinghausen (für d) geht hervor:

$$a = 2{\cdot}98.10^{-10} \qquad c = 0{\cdot}132$$
$$b = -7{\cdot}16.10^{-5} \qquad d = -6.10^{-7},$$

und hieraus berechnet sich:

$$u = -0{\cdot}005.10^{-5} \qquad g_p = -0{\cdot}012$$
$$v = 7{\cdot}215.10^{-5} \qquad g_n = 0{\cdot}133,$$

so dass die Grössen g_p und g_n auch nicht entfernt einander gleich sind, wie Riecke meinte. Die Resultate der neuen Versuche von van Everdingen mit

äusserst reinem Wismut weichen stark ab von denjenigen von v. Ettinghausen und Nernst, welche — wie gezeigt wird — mit nicht ganz reinem Wismut arbeiteten. Für die thermo-magnetische Potentialdifferenz findet van Everdingen bei schwachen magnetischen Feldern sogar ein anderes Vorzeichen, als frühere Beobachtungen angaben. Erst bei stärkeren Feldern wird c positiv. Mit $H = 6100$ (das stärkste magnetische Feld, welches benutzt wurde) wurde gefunden:

$$a = 1.05 \cdot 10^{-10} \qquad c = 4.56 \cdot 10^{-2}$$
$$b = -8.83 \cdot 10^{-5} \qquad d = -1.63 \cdot 10^{-6}$$

und hieraus:

$$u = -0.157 \cdot 10^{-5} \qquad g_p = -1.304$$
$$v = 8.84 \cdot 10^{-5} \qquad g_n = 0.046.$$

Diese Beobachtungen sind im allgemeinen nicht in Übereinstimmung mit der Rieckeschen Theorie. Jedenfalls muss diese modifiziert werden, wobei u. a. die Änderung der Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme in einem Magnetfelde berücksichtigt werden soll. Denn diese Änderung ist für die Wärmeleitung viel kleiner als für die Elektrizitätsleitung, und es kann also unmöglich die ganze Wärmeleitung auf Rechnung der geladenen Teilchen gesetzt werden. Auch wird wahrscheinlich die kinetische Energie der negativen und positiven Teilchen die nämliche sein. Und es sind die Geschwindigkeiten der Teilchen in der Richtung der elektromagnetischen Kraft bei den vier transversalen Effekten nicht = 0 zu setzen (siehe die erste Abhandlung, Seite 48). Und es müssen die Grenzflächen der metallischen Leiter in die Betrachtungen aufgenommen werden, wie freilich Riecke selber schon zugesteht. *van Laar.*

---

165. Über ein 5-flügeliges Quadrantelektrometer zur Messung von Stromstärken von H. Haga (Versl. K. A. v. W. 8. Juli 1898, S. 79—88). Beschreibung eines neuen Quadrantelektrometers zur Messung von Stromintensitäten durch die Potentialdifferenz zwischen den Endpunkten eines in den Stromkreis geschalteten Widerstandes. Dabei wurde die Himstedtsche Dämpfungsmethode umgekehrt und ein kupferner Cylindermantel in einem magnetischen Felde drehbar aufgehängt. Mit diesem Instrumente können mit gleicher Genauigkeit ($^1/_{10}$%) Stromstärken von z. B. 0·0038 Ampère und auch von 1000 Ampère gemessen werden. *van Laar.*

---

166. Über eine Asymmetrie in den Änderungen der Spektrallinien von Eisen in einem magnetischen Felde von P. Zeeman (Versl. K. A. v. W. 8. Juli 1898, S. 122—124). Untersuchung zur Entscheidung der Frage nach einer möglichen richtenden Wirkung eines magnetischen Feldes auf die Bahnen der Lichtionen, wenn — wie in einer Ionentheorie des Magnetismus — molekulare Kreisströme angenommen werden (siehe Richards, Wied. Ann. 52, 385 und 410 [1894]). Mit einem Rowlandgitter (10 Fuss Radius, und 14438 Linien pro Inch) wurden im Spektrum der dritten und zweiten Ordnung insbesondere das Gebiet zwischen 3000 und 4000 Ång. durchforscht, sowohl für Lichtstrahlen senkrecht, als parallel an den magnetischen Kraftlinien. Der grösste Teil der Eisenlinien wurde dabei in Triplets und Quadruplets verwandelt, nur wenige blieben ungeändert. Aber eine richtende Wirkung des Feldes, welche sich in einer ungleichen Intensität der äussersten Komponente der Dublette, Triplette etc. kundgeben müsste, konnte dabei nicht konstatiert werden. *van Laar.*

---

167. Vergleichung der Messungen über polare Reflexion an Magneten mit den Theorien von Goldhammer und Drude von P. Zeeman (Arch. Neerl. (2) I, 354-357. 1898). Der Verfasser zeigt, dass nicht nur die Messungen von Wind (referiert in dieser Zeitschr. **26,** 755) an Nickel, aber auch diejenigen von Righi an Eisen und von Zeeman an Kobalt (Arch. Neerl. **27,** 296) nicht entfernt in Übereinstimmung sind mit der Drudeschen Theorie, sich jedoch der Goldhammer schen Theorie (Wied. **46,** S. 72 ff. [1892]) gut anschliessen. *van Laar.*

---

168. Die Phase bei der polaren Reflexion an Kobalt und Nickel von P. Zeeman (Arch. Neerl. (2) I, 376—382. 1898). Die Windschen Beobachtungen an Nickel wurden über andere Einfallswinkel ausgedehnt. Als Resultat ergab sich die Sissingsche Phasendifferenz zu:

$$36^\circ 21' \pm 15' \text{ (D Licht)},$$

in guter Übereinstimmung mit Wind, welcher früher (siehe das oben zitierte Referat) $36^\circ 44' \pm 20'{\cdot}5$ fand. Für Kobalt (siehe oben) wurde schon früher von Zeeman gefunden: $49^\circ 30'$.

Es wird wiederum gezeigt, dass die mit diesen Phasendifferenzen verbundenen Erscheinungen nicht durch die Drudesche Theorie, aber in sehr befriedigender Weise durch die Goldhammersche wiedergegeben werden. So wurde z. B. bei Nickel die Rotationsinversion experimentell bei einem Inzidenzwinkel von 24° gefunden, während die Drudesche Theorie 63°30′ verlangt, dagegen die Goldhammersche 26°. Die Differenz zwischen dieser letzteren Zahl und 24° übersteigt dabei, wie Verfasser zeigt, die möglichen Fehlergrenzen nicht.

van Laar.

---

169. Ist die Maximaltension eines Dampfes nur von der Temperatur abhängig? von V. A. Julius. (Arch. Neerl. (2) I, 393—403. 1898). Bei den Beobachtungen von Herrn Smits (referiert in dieser Zeitschr. **25,** 574) mit dem Mikromanometer war es aufgefallen, dass gewisse Verzögerungen in der Kondensation des Wasserdampfes eintraten, so dass die Dampfspannungen grösser ausfielen als die Maximaltensionen der betreffenden Salzlösungen. Es ergab sich jedoch, dass diese Erscheinung Verunreinigungen zuzuschreiben war, wie auch Tammann schon bemerkt hatte. Da jedoch Wüllner noch stets der Meinung ist (Lehrbuch der Exp. Physik II, 834 [1896]), dass die Verunreinigungen allein nicht im stande sind, die Abweichungen zu erklären, und dass es sogar nicht erlaubt ist, von einer „Maximaltension" zu reden, sind von Julius und Smits neue Experimente angestellt. Das Mikromanometer setzte sie in den Stand, die Frage mit grosser Genauigkeit zu entscheiden. Die Resultate der sorgfältigen Versuche waren, dass die ganze Erscheinung der Gegenwart von geringen Mengen Luft und Anilindampf, also von beigemischten indifferenten Gasen zuzuschreiben ist. Schon die Gegenwart von $^1/_{40}$ mm Partialdruck Anilindampf verhinderte die regelmässige Kondensierung des Wasserdampfes.

Die Erklärung, welche Julius von dieser Erscheinung giebt, scheint mir die richtige zu sein. In der That wird die Gegenwart eines indifferenten Gases auch theoretisch — sei der Einfluss auch nicht bedeutend — die Dampfspannung des oberhalb der flüssigen Phase stehenden Dampfes ein wenig modifizieren. Referent hat schon seit Jahren gezeigt, dass beim Gleichgewicht Flüssigkeit $\leftrightarrows$ Dampf,

wo also: $$- \psi_{fl} + \psi_d = 0,$$
für das molekulare Potential des Dampfes ψ_d nur dann:
$$\psi_d = [f(\tau) - R \log p] - R \log c$$
geschrieben werden kann, wenn der Dampf als ein vollkommenes Gas zu betrachten ist. Anderenfalls ist $R \log p$ durch einen etwas komplizierteren Ausdruck zu ersetzen, und ist auch das Daltonsche Gesetz nicht länger strenge gültig, so dass auch c nicht mehr durch $\frac{p_1}{p}$, wo p_1 der Partialdruck des Dampfes ist, zu ersetzen ist. Nur bei vollkommenen Gasen wird somit bei Gleichgewicht:
$$- \psi_{fl} + f(\tau) - R \log p_1 = 0,$$
oder: $$p_1 = f(\tau),$$
da ψ_{fl} immer als unabhängig von p betrachtet werden kann. Bei nicht vollkommenen Gasen wird $\log p$ nicht glatt verschwinden, und es bleibt dann:
$$p_1 = f(\tau, p),$$
so dass der Partialdruck des Dampfes jetzt auch eine Funktion vom Totaldruck geworden ist. Natürlich wird der Einfluss der Partialdrucke der beigemischten Gase niemals bedeutend sein. *van Laar.*

---

170. **Der Gehalt und die Volumen der koëxistierenden Dampf- und Flüssigkeitsphasen bei Chlormethyl und Kohlensäure** von Ch. M. A. Hartman (Versl. K. A. van Wet. Amsterdam, 8. Juli 1898, S. 106—113). Die bekannte van der Waalssche Theorie über Mischungen hat schon mancherlei Versuche veranlasst. Speziell bestimmte Kuenen für dreierlei Gemenge von CH_3Cl und CO_2 in gasförmiger Phase die Isothermen, um die ψ-Ebene bis zu der Grenzkurve zu konstruieren, und etwas über die Grössen a_{12} und b_{12} zu wissen zu bekommen. Auch wurde der Verlauf der „konnodalen" Kurven in der Nähe des Faltenpunktes bestimmt. Es war jedoch erwünscht, die beiden Phasen in ihrem Zusammenhange zu einander zu beobachten. Gewählt wurde die Falte auf der ψ-Ebene bei 9·5°. Als Resultat der Beobachtungen ist zu erwähnen, dass bei der flüssigen Phase der Gehalt an CH_3Cl fast dem Druck proportional ist, so dass mit grosser Annäherung zu schreiben ist:
$$P = P_1 (1 - x) + P_2 x,$$
wenn P_1 und P_2 die Partialdrucke der Bestandteile sind. *van Laar.*

---

171. **Über die Leitfähigkeit des Kaliumnitrats** von J. C. H. Kramers (Arch. Neerl. (2) 1, 455—494. 1898). Auszug einer von der „Holländischen Gesellschaft der Wissenschaften" preisgekrönten Arbeit.

Auf die Einzelheiten der sehr interessanten experimentellen Details kann hier unmöglich eingegangen werden. Es sei hinreichend, kurz die Resultate der trefflichen Arbeit mitzuteilen.

Die Leitfähigkeit λ nimmt bei allen Konzentrationen mit der Temperatur zu. Sie nimmt bei allen Temperaturen erst mit der Konzentration zu, um schliesslich wiederum abzunehmen.

Die Isothermen können dabei angenähert durch Parabeln dargestellt werden. Ist c_0 die Konzentration des KNO_3 (in g-Mol pro $(100 - c)$ g-Mol Wasser) bei der maximalen Leitfähigkeit λ_0, so ist folglich zu setzen:

$$c^2 - 2cc_0 + c_0^2 \frac{\lambda}{\lambda_0} = 0.$$

Aus dieser Gleichung berechnet **Kramers** bei verschiedenen Temperaturen (60°, 80°, 100°, 120°) aus verschiedenen Werten der Leitfähigkeit λ bei wechselndem Gehalt der Lösung den Wert c_0, und fand im Mittel:

$$c_0 = 52{\cdot}92.$$

Zum Vergleich wurde jetzt aus obiger Gleichung λ gelöst:

$$\lambda = \lambda_0 c \left(\frac{2}{c_0} - \frac{c}{c_0^2}\right)$$

und hieraus, mit dem soeben bestimmten Wert von c_0, die Werte von λ berechnet und mit den direkt beobachteten Werten von λ verglichen. Hierbei ist für λ_0 noch zu setzen (λ_0 wie λ in Ohms^{-1}):

$$\lambda_0 = 0{\cdot}1477 + 0{\cdot}0056817\, t - 0{\cdot}000007833\, t^2.$$

Diese Vergleichung ergab folgendes. (Der Gehalt ist in Gewichtsteilen auf 100 Teile Lösung.)

Gehalt	Temp.	$\lambda . 10^3$ beob.	$\lambda . 10^3$ ber.
10	20	87	88
	50	139	141
	100	225	218
29	20	155	158
	50	244	253
	100	382	391
30	20	213	208
	50	326	335
	100	514	518
40	50	384	388
	100	592	599
50	50	410	411
	100	634	636
	125	733	733
60	75	508	520
	100	620	626
	125	722	722
70	125	635	659
	150	730	737
80	150	580	608
90	200	502	494

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Es sei noch erwähnt, dass die Beobachtungen sich auf Gehalte von 5, 10, 15 u. s. w. bis 100 (wasserfreies, geschmolzenes) KNO_3 erstreckten. Die „verdünnten“ Lösungen waren als genügend durchforscht bei diesen Beobachtungen ausgeschlossen. Die Temperaturen erstreckten sich von 15° bis 370°. Dass λ durch ein Maximum geht, wird nach **Kramers** hieraus erklärt, dass in der Formel:

$$\mu = \lambda \frac{100\,m}{x\,\delta} \text{ oder } \lambda = \frac{\mu x \delta}{100\,m},$$

wo μ die molekulare Leitfähigkeit ist (d. h. von 1 g-Mol KNO_3 zwischen zwei Elektroden in der Entfernung von 1 cm), m das Molekulargewicht des KNO_3, δ das spezifische Gewicht der Lösung, und x der Gehalt — δ stets zunimmt mit x, dagegen μ stets abnimmt [von $\mu_\infty = 127{\cdot}57$ (15°) bis $\mu = 35{\cdot}95$ beim wasserfreien geschmolzenen Salze (350°)]. *van Laar.*

---

172. Chemische Reaktionen in Gallerten, von R. Ed. Liesegang (Düsseldorf. Selbstverlag. 65 S.). Im Anschluss an Versuche von Pringsheim untersucht Verfasser die Bildung von Chlorsilber in Gelatinegallerten. Seine Versuchsanordnung war folgende: Röhrchen wurden mit $NaCl$, resp. $AgNO_3$ haltiger Gelatinegallerte gefüllt und mit dem unteren Ende in $AgNO_3$, resp. $NaCl$-Lösungen getaucht. Verf. misst die Geschwindigkeit des Fortwanderns der oberen Grenze der $AgCl$-Ausscheidung in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen der beiden Lösungen. Die von Liesegang gefundenen Beziehungen lassen sich in den meisten Fällen leicht erklären. So findet er, dass das $AgCl$ um so rascher in die Röhrchen hineinwandert, je verdünnter die darin enthaltene und je konzentrierter die aussen befindliche Lösung ist. Wenn man bedenkt, dass die Grenze der $AgCl$-Fällung sich nur dann verschieben kann, wenn pro Zeiteinheit von dem einen Salz, mehr als von dem anderen hinzudiffundiert, so ist diese Gesetzmässigkeit erklärlich, auch ohne irgendwelche Annahme über den hemmenden Einfluss, welchen das eine Salz auf die Diffusion des anderen ausübt.

Verf. findet, entgegen seinen Erwartungen, dass bei Anwendung äquimolekularer Lösungen von $AgNO_3$ und $NaCl$, die $AgCl$-Fällung stets in das Röhrchen hineinwandert. Ist $AgNO_3$ im Gelatineröhrchen und die $NaCl$-Lösung aussen, so steigt die $AgCl$-Fällung rascher, als bei der umgekehrten Versuchsanordnung. Auch diese Thatsache steht in Übereinstimmung mit der Nernstschen Theorie (Diese Zeitschr. **2**, 613) der Diffusion von Elektrolyten. Die Diffusionskoëffizienten von Elektrolyten sind ceteris paribus proportional der Grösse $\frac{u.v}{u+v}$, verhalten sich für $AgNO_3$ und $NaCl$ also wie 26·9 zu 24·6. Silbernitrat diffundiert also rascher, der Inhalt des Röhrchens verarmt in diesem Fall rascher, folglich muss das Chlorsilber höher steigen.

Zusätze von Gummiarabicum, Glycerin etc. verlangsamen (wohl wegen der Behinderung der Konvektion) die Geschwindigkeit des Hineinwanderns der $AgCl$-Fällung bedeutend. (Ganz allgemein scheint die Konvektion bei allen heterogenen Reaktionen eine grössere Rolle zu spielen, als man gemeinhin annimmt. Nach Erfahrungen des Ref. wird die Polarisierbarkeit von Elektroden ganz ungeheuer vergrössert, wenn man in unmittelbarer Nähe der Elektroden den Elektrolyten gelatiniert).

Auch alle anderen Erscheinungen, die Verf. beobachtet, und die mancherlei Interessantes bieten, lassen sich im allgemeinen leicht erklären. Wenn er z. B. beiderseits offene Röhrchen mit sehr verdünnter Silbernitratgallerte vollständig in eine sehr konzentrierte $NaCl$-Lösung taucht, so beobachtet er, dass (wegen des Fortdiffundierens des $AgNO_3$ nach beiden Seiten hin) in der Mitte ein chlorsilberfreier Raum übrig bleibt. Der Riss, welcher an dieser Stelle meist entsteht, hat

mit der Chlorsilberbildung wohl nichts zu thnn. Er wird auch entstehen, wenn man ein Röhrchen mit rein wässeriger Gelatine in eine konzentrierte Salzlösung (mit geringem Dampfdruck) bringt: Gelatine verhält sich, wie eine undichte semipermeabele Membran; wegen des osmotischen Druckes der äusseren Salzlösung wird das Wasser in die Salzlösung gezogen, die Gelatine muss schrumpfen und kann schliesslich reissen. Dieses Schrumpfen ist wahrscheinlich der Grund, weshalb eine fixierte Negativplatte mit konzentrierter Kochsalzlösung rascher ausgewaschen wird, als mit reinem Wasser.

Auch die Erscheinungen, welche beim Gegeneinanderdiffundieren von zwei Salzlösungen in salzfreier Gelatine auftreten, lassen sich ungezwungen erklären, zum Teil auch voraussagen. Wenn man z. B. eine kleine Menge einer konzentrierten Lösung gegen eine grössere Menge einer weniger konzentrierten Lösung in reiner Gelatine diffundieren liesse, so müsste die Grenzschicht sich zuerst nach der verdünnten Lösung hin bewegen, dann einige Zeit scheinbar stillstehen und dann gegen die anfangs konzentrierte hinwandern.

Rechnerisch ist die Behandlung dieses ganzen Gebietes sehr schwierig, immerhin wäre es möglich, durch passend gewählte Versuchsbedingungen, sowohl die Löslichkeit, wie die Metastabilitätsgrenze schwerlöslicher Stoffe zu bestimmen. Rechnerisch noch schwieriger ist der Fall, wo Übersättigungen möglich sind, wo also A-Linien auftreten. Interessant ist es, dass Verf. direkt die Entstehung der A-Linien beobachten konnte. Die von ihm gefundene Übereinanderlagerung verschiedener Streifensysteme rührt wahrscheinlich von Nebenreaktionen zwischen den diffundierenden Salzen mit der Gelatine, resp. deren Verunreinigungen her. Die dichteren weissen A-Linien, welche zwischen den braunen $Ag_2Cr_2O_7$-Linien auftreten, bestehen wahrscheinlich aus $AgCl$. (Die Gelatine zeigte stets eine Trübung mit $AgNO_3$).

Folgende Stoffpaare zeigen nach Liesegang A-Linien, haben also nach Ostwald eine wohlcharakterisierte Metastabilitätsgrenze der Übersättigung:

Silbernitrat	—	Chromate
„	—	Bichromate
„	—	Chloride (?)
„	—	Ferrosulfat
„	—	Kaliumferridoxalat (?)
Bleinitrat	—	Kaliumjodid
„	—	Natriumthiosulfat
Kaliumferridoxalat	—	Kaliumferrocyanid.

R. Luther.

Bücherschau.

Kanon der Physik. Die Begriffe, Prinzipien, Sätze, Formeln, Dimensionsformeln und Konstanten der Physik, nach dem neuesten Stande der Wissenschaft systematisch dargestellt von F. Auerbach. XII + 522 S. Leipzig, Veit & Co. 1899. Preis: M. 11.—.

Der Gedanke, welcher dem vorliegenden Werke zu Grunde liegt, ist als ein vortrefflicher zu bezeichnen. Der Verfasser hat alles zusammenzufassen versucht, was für die exakte und zahlenmässige Darstellung eines physikalischen Ergebnisses

zu wissen und vorauszusetzen notwendig ist. Liegt daher seinem Buche auch ungefähr derselbe Zweck zu Grunde, welcher zu der Abfassung der zahlreichen Werkchen über absolute Masse und ähnliches geführt hat, so ist doch hier das Ziel viel weiter gesteckt, und der Inhalt dadurch erheblich fruchtbarer gemacht worden.

Was die Behandlung des schwierigen Gegenstandes anlangt, so kann sie als im wesentlichen gelungen anerkannt werden. Es ist natürlich, dass in den hier behandelten Fragen sich alle die erkenntnistheoretischen Kämpfe wiederspiegeln, an denen die letzten Jahre einen so erfreulichen Reichtum aufgewiesen haben. Bei dem Bestreben des Verfassers, eine vermittelnde Stellung zwischen den Gegnern einzunehmen, ist es nicht zu vermeiden, dass nicht schliesslich jeder den einen oder anderen Punkt anders dargestellt sehen möchte. Offenbar hat aber dies vermittelnde Verfahren den Vorzug, dass es das Buch für die Vertreter der verschiedenen Standpunkte ungefähr gleich brauchbar macht. Dadurch wird der grössere Teil des Inhaltes, über welchen Meinungsverschiedenheiten nicht bestehen, allseitig nutzbar und kann seine fördernde Wirkung überallhin ausüben.

Auf Einzelheiten einzugehen, muss ich mir versagen, da es sonst der Erörterungen kein Ende gäbe. Nur möchte ich nicht unterlassen, den Leser zu bitten, sich die unbefriedigende Beschaffenheit anzusehen, welche hier in der konzentrierten Darstellung die übliche Definition des Massenbegriffes aufweist. Wird die einfache und unzweideutige Definition der Masse, wie sie die Energetik giebt, dagegen gehalten, so ist die Entscheidung zwischen beiden nicht schwer.

Ein weiterer Wunsch, der nicht unausgesprochen bleiben möge, ist die Ausscheidung der entbehrlichen hypothetischen Elemente aus dem thatsächlichen Materiale. So erscheinen die im Molekularbegriff zusammengefassten Erfahrungsthatsachen — dass gleiche Volume verschiedener Gase chemisch vergleichbare Mengen darstellen — unter dem hypothetischen Bilde der kleinsten Teilchen. Auch wird nicht verfehlt, die unglückliche Definition der Molekel als der kleinsten im freien Zustande existenzfähigen Stoffmenge zu wiederholen. Ist es denn so schwer, den Autoren und Lehrern zum Bewusstsein zu bringen, dass diese Definition gar keinen thatsächlichen Sinn hat? Über den Schwierigkeiten, die das Plausibelmachen dieser Definition mit sich bringt, vergisst man dann ganz den wirklichen, d. h. experimentellen Inhalt, welcher der Molekularhypothese zu Grunde liegt[1]).

W. O.

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden. Erster Band: **Qualitative Analyse** von F. P. Treadwell. IX + 426 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1899. Preis: M. 8.—.

Von den zahlreichen Lehrbüchern der analytischen Chemie, mit denen der litterarische Markt überschwemmt ist, unterscheidet sich das vorliegende durch den ernsten Versuch, die neueren Erwerbungen der Wissenschaft für die analytische Praxis nutzbar zu machen. Wenn auch nicht überall dieser Versuch als gelungen bezeichnet werden kann, und sich vielfach erkennen lässt, dass dem Ver-

[1]) Um dem Vorwurfe zu entgehen, als könnte ich nur tadeln, aber nicht die Sache besser zu machen versuchen, habe ich mir in der gleichzeitig erscheinenden dritten Auflage meines „Grundrisses der allgemeinen Chemie" die Aufgabe gestellt, den Inhalt des Molekularbegriffes zu entwickeln, ohne von der Hypothese irgend welchen Gebrauch zu machen, und stelle das Urteil über den Erfolg den Beteiligten anheim.

fasser die Übersetzung seiner Darstellung aus der ihm geläufigeren Sprache der älteren Anschauungen in die der neueren einige Mühe gemacht hat, so soll damit nicht gerechtet werden. Verdient doch der angestrebte und vielfach auch erreichte Fortschritt alle Anerkennung und giebt gegründete Aussicht, dass spätere Auflagen noch mehr des neuen Geistes enthalten werden.

Die Darstellung der analytischen Vorgänge zeigt, dass sich der Verfasser auf das beste bemüht hat, seinem Schüler stets eine Vorstellung von der besonderen Beschaffenheit der Reaktionen zu geben, die dieser für die Erreichung des analytischen Zweckes hervorzurufen hat. Wenn hierbei die Darstellung nicht immer ganz einwandfrei geworden ist, so liegt dies wohl in erster Linie an dem Mangel zielbewusster Untersuchungen im modernen Sinne, der noch für die meisten Reaktionen zu beklagen ist. Als Beispiel diene die S. 195 dargelegte Abscheidung der Zinnsäure aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von Natriumsulfat oder Ammoniumnitrat; hier bieten die mitgeteilten chemischen Gleichungen, bezw. Erklärungen keinen genügenden Aufschluss, der vielmehr in den Eigenschaften der gelösten Kolloïde zu suchen sein wird. Aber dies könnte nur auf Grund einer besonderen Untersuchung festgestellt werden. Wenn der Verfasser in der Wahl, keine oder eine nicht ausreichende Erklärung zu geben, sich im letzteren Sinne entschieden hat, so kann dies vielleicht mit erziehlichen Gründen motiviert, wenn auch kaum ganz gerechtfertigt werden.

Ähnliche Bemerkungen liessen sich vielfach machen. Das Buch, welches im übrigen auf jeder Seite seine Entstehung aus persönlicher Erfahrung bekundet, kann in solchem Sinne als eine überaus reichhaltige Sammlung chemischer Probleme angesehen werden, welches den um Themata für anorganische Dissertationen ausschauenden Kollegen erwünschtes Material zu liefern vermag.

Bei der mehrfach behandelten Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktionen und der Löslichkeit der entsprechenden Niederschläge ist auf die Erscheinungen der Übersättigung, welche von massgebendem Einflusse auf diese Vorgänge sind, gar keine Rücksicht genommen worden. Auch an anderen Stellen macht sich eine gewisse Unbehilflichkeit in mehr physikalischen Fragen geltend. Vielleicht versichert sich der Verfasser bei Gelegenheit einer neuen Auflage der Mitarbeit eines in dieser Richtung geschulten Fachgenossen; er würde dadurch den Wert seines Buches über die bereits vorhandenen grossen Vorzüge hinaus noch bedeutend erhöhen. *W. O.*

Die Akkumulatoren für Elektrizität von E. Hoppe. Dritte, neubearbeitete Auflage. XI + 425 Seiten. Berlin, J. Springer 1898. Preis: M. 8.—.

Der Wert dieses Buches, dessen Erscheinen in dritter, umgearbeiteter Auflage seine Schätzung durch weitere Kreise beweist, liegt nicht nur in der sorgfältigen Zusammenstellung und Sichtung des massenhaften Materials über diesen technisch wichtigen, wie theoretisch interessanten Gegenstand. Vielmehr wird es durch die vorausgeschickte geschichtliche und theoretische Einleitung auch zu einem sehr brauchbaren Lehr- und Nachschlagebuch für den beginnenden Elektrochemiker. Vor allem ist die grosse Sorgfalt zu rühmen, mit welcher der geschichtliche Teil behandelt ist. Der Umstand, dass der Verfasser seine Anschauungen nicht aus anderen Darstellungen, sondern unmittelbar aus den Quellen sich erworben hat, hat ihm eine sehr erfreuliche Selbständigkeit und Unabhängig-

keit der Auffassung gesichert, die dem Buche auch eine über seinen unmittelbaren Zweck hinausgehende Bedeutung giebt. Insbesondere wird man mit der vom Verf. wohl zuerst nach langer Vergessenheit bewerkstelligten Wertschätzung J. W. Ritters als des eigentlichen Begründers der wissenschaftlichen Elektrochemie sich ganz einverstanden erklären können. *W. O.*

La tension de dissociation avant H. Ste. Claire Deville. De l'influence de la pression sur les actions chimiques par Georges Aimé (1837), avec une introduction par P. Duhem. 32 Seiten. Paris, A. Herman 1899.

P. Duhem hat in G. Aimé einen sehr bemerkenswerten Vorentdecker des Gesetzes vom konstanten Dissociationsdrucke der univarianten Gebilde mit einer Gasphase aufgefunden und hat dessen aus dem Jahre 1837 stammende Abhandlung mit einer allgemein orientierenden Einleitung versehen und neu herausgegeben. Aus dieser ergiebt sich, dass Aimé in der That die hierher gehörigen Erscheinungen gekannt und vollkommen sachgemäss beschrieben hat. Er hat festgestellt, dass die Zersetzung gewisser Karbonate durch Säuren bei einem bestimmten Drucke des entwickelten Kohlendioxyds ein Ende erreicht, und dass dieser Zustand nur von der Temperatur, nicht aber von der Menge der beteiligten Stoffe abhängt; insbesondere hat er gezeigt, dass sich der Druck durch weitere Zersetzung wieder herstellt, wenn man einen Teil des Gases herausgelassen hat.

Ferner hat Aimé das Daltonsche Gesetz der Teildrucke bei dieser Gelegenheit experimentell erhärtet, denn wenn er seinen Versuch in einem Gefässe anstellte, in welchem sich ein anderes Gas unter einem gewissen Drucke befand, so erhielt er einen Druck, der um diesen Betrag grösser war, d. h. das entwickelte Gas stellte seinen eigenen Teildruck, unabhängig vom Gesamtdrucke, her.

Dem Herausgeber ist für diesen Akt geschichtlicher Gerechtigkeit um so mehr Dank zu sagen, als die von Aimé angegebenen Versuche durchaus verdienen, wieder aufgenommen zu werden. *W. O.*

A short history of the progress of scientific chemistry in our own times by W. A. Tilden. X + 276 Seiten. London, Longmans, Green & Co. 1899.

In der Vorrede berichtet der Verf., dass die Notwendigkeit, seine Zuhörer auf eine kurzgefasste Darstellung der Entwickelung der wichtigsten Gedanken und Entdeckungen etwa seit der Zeit von Liebigs Einfluss verweisen zu können, ihn zu der Abfassung des vorliegenden Buches getrieben hat, da er ein passendes Werk nicht habe ausfindig machen können. So ist denn ein namentlich für den Studenten gemeintes Werk entstanden, das in grossen Zügen und ohne allzutiefes Eingehen auf Einzelheiten und prinzipielle Erörterungen ein Hilfsmittel für eben dieses Eindringen bilden soll.

Man kann dem Verfasser das Zeugnis nicht versagen, dass er seine Aufgabe mit bestem Erfolge gelöst hat. Er hat ein Buch geliefert, das dem Anfänger mit dem Vertrauen in die Hand gegeben werden kann, dass dessen Geist nicht mit unwesentlichen und hypothetischen Vorstellungen unter entsprechender Schädigung seiner Urteilskraft ungebührlich in Anspruch genommen wird. Andererseits hat die notwendige Beschränkung der Darstellung ihrer Lebendigkeit und dem Interesse, das sie erwecken soll, nicht geschadet. Insgesamt ist also das Buch

als ein weiterer wertvoller Beitrag zur Entwickelung und Pflege des endlich auch in unserer Wissenschaft erwachenden geschichtlichen Sinnes warm zu begrüssen.

Erinnerungen bezüglich des mit ersichtlicher Sorgfalt redigierten Inhaltes hat der Referent zu machen kaum Anlass gefunden. Nur die Darlegung auf S. 106 ist ihm unverständlich geblieben, nach welcher die Verbindungsgewichte des Chlors und Silbers 35·5 und 108 zu der Annahme von mindestens 355, bezw. 1080 „Protylatomen" führen sollen. Obwohl der Berichterstatter für das Protyl sicher keine besondere Vorliebe hegt, so muss er in dieser Behauptung doch ein Unrecht gegen dieses sehen: die Zahlen verlangen nur 71 und 216 Protylatome. Aber das genügt ja auch. *W. O.*

Détermination des poids moléculaires (Constantes physiques utilisées) par Ch. Moureu. 153 Seiten. Paris, G. Carré & C. Naud 1899.

Das Buch bietet eine Zusammenstellung der wichtigsten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, mit besonderer Rücksicht auf die praktische Anwendung im Laboratorium. Während demgemäss die gebräuchlichen Verfahren der Dampfdichte, der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung eingehend geschildert werden, sind zahlreiche andere Methoden, die sich bei Gelegenheit der Entwickelung der allgemeinen Chemie ergeben haben, nur erwähnt. In letzter Beziehung ist keine Vollständigkeit angestrebt worden; insbesondere hat die mannigfaltige Gelegenheit, auf elektrometrischem Wege Molekulargewichte zu bestimmen, keine Erwähnung gefunden.

Als ein Hilfsmittel, die Ergebnisse der neueren Entwickelung der allgemeinen Chemie den französisch lesenden Forschern teilhaftig zu machen, ist das Werk willkommen zu heissen. Bezüglich des allgemeinen Standpunktes möchte der Berichterstatter aber nicht unterlassen, daran zu erinnern, dass die S. 3 vorausgeschickte Definition der Molekel als der „kleinsten Stoffmenge, die im freien Zustande existieren kann", heutzutage veraltet genannt werden muss. Einen klaren, d. h. erfahrungsmässig aufweisbaren Sinn hat sie nie gehabt. Ihr Gebrauch konnte so lange entschuldigt werden, als die Wissenschaft noch nicht über den hypothesenfreien Ausdruck dafür verfügte, was unter einem Molekulargewicht zu verstehen sei; gegenwärtig, wo die Definition eines Molekulargewichts als einer Stoffmenge, für welche die allgemeine Konstante R einen bestimmten, ein für allemal festgesetzten Wert hat, den ganzen thatsächlichen Inhalt dieses Begriffes zusammenfasst, kann man sich mit jener hypothetischen Definition nicht mehr begnügen.

In Bezug auf die Schreibung der nichtfranzösischen Eigennamen macht sich der Verf. grober Fehler und Nachlässigkeiten schuldig. Es sollte in unseren Tagen nicht mehr nötig sein, hier an eine selbstverständliche Pflicht internationaler Höflichkeit, abgesehen von dem Verlangen nach wissenschaftlicher Genauigkeit, zu erinnern. *W. O.*



Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Anilin.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 14 Figuren im Text.)

A. Einleitung.

In einer meiner vorigen Abhandlungen über „Gleichgewichte im System: Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril" besprach ich schon, dass, wenn in den beiden binären Systemen A—B und A—C wohl, im dritten B—C jedoch nicht zwei flüssige Schichten auftreten, die Isothermen des ternären Systems A, B und C noch zwei ganz voneinander verschiedene Formen aufweisen können. Eine dieser Formen habe ich schon im System: Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril aufgefunden und besprochen; die zweite fand ich im System: Wasser, Phenol und Anilin. Die beiden Formen sind in den Fig. 1 und 2 abgebildet; in Fig. 1, welche die Isothermen des Systems: Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril darstellt, geben die Eckpunkte W, A und N des Dreiecks die drei Komponenten an; in Fig. 2 sind die drei Komponenten des Systems: Wasser, Phenol und Anilin durch die drei Eckpunkte W, Ph und An angegeben.

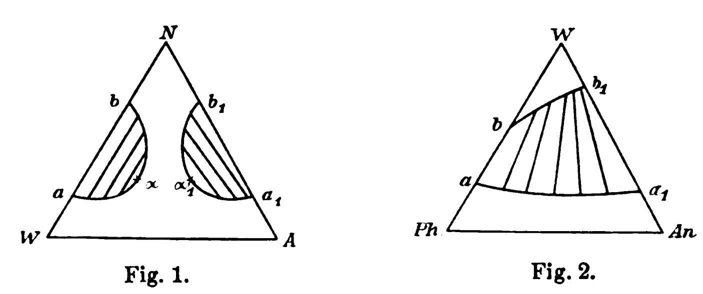


Fig. 1. Fig. 2.

Wenn wir die Kurven, welche die Lösungen angeben, die mit festen Phasen im Gleichgewicht sein können, ausser Betrachtung lassen, so haben wir noch allein die Binodalkurve übrig, welche die Lösungen angiebt, die zwei an zwei miteinander im Gleichgewicht sein können. Im ersten

System haben wir zwei Binodalkurven, $a\alpha b$ und $a_1\,\alpha_1\,b_1$ (Fig. 1); im zweiten nur eine, welche aus den Zweigen $a\,a_1$ und $b\,b_1$ besteht.

Im ersten Falle hat man also zwei ganz voneinander getrennte heterogene Gebiete, nämlich $a\alpha b$ und $a_1\,\alpha_1\,b_1$, im zweiten Falle hat man nur ein heterogenes Gebiet, nämlich $a\,a_1\,b_1\,b$, und ist das Gebiet der homogenen Lösungen in zwei voneinander getrennte Teile, nämlich $W b\,b_1$ und $Ph\,a\,a_1\,An$ geteilt.

Wie leicht einzusehen, können die beiden Formen der Fig. 1 und 2 ineinander übergehen. Wie früher schon beschrieben, folgte aus meinen Bestimmungen, dass bei Temperaturerniedrigung die beiden Binodalkurven $a\alpha b$ und $a_1\,\alpha_1\,b_1$ der Fig. 1 sich ausbreiten und einander mit den beiden Faltenpunkten α und α_1 näherrücken; denkt man sich jetzt, dass die beiden Faltenpunkte zusammenfallen, so werden die beiden Binodalkurven zu einer verschmelzen und erhält man eine Binodalkurve, die zu der Type der Fig. 2 gehört. Diesen Übergang habe ich jedoch im System Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril nicht beobachten können, da bei der Temperatur, bei welcher dieses Zusammenfliessen auftreten würde, die Binodalkurve durch das Auftreten der festen Phasen nur noch weniger stabile Lösungen angiebt.

Betrachten wir jetzt die ζ-Fläche, welche man sich oberhalb der Ebene des Dreiecks denken kann. Im Falle der Fig. 1 hat die ζ-Fläche also zwei ganz voneinander getrennte Falten; jede der Falten hat einen Faltenpunkt und breitet sich bis zu einer der Grenzebenen aus. Die experimentelle Untersuchung dieses Systems lehrt, dass bei Temperaturerhöhung die beiden Falten kleiner und kleiner werden und endlich auf den Seitenebenen verschwinden, so dass die ζ-Fläche in jedem Punkte nach unten konvex-konvex wird; bei Temperaturerniedrigung breiten die beiden Falten sich aus und nähern einander mit ihren Faltenpunkten, um endlich zu einer zusammenzuschmelzen.

Im Fall der Fig. 2 hat die ζ-Fläche nur eine Falte, welche sich bis in zwei der Grenzebenen fortsetzt. Wie aus der weiter mitzuteilenden experimentellen Untersuchung folgt, zieht die Falte sich bei Temperaturerhöhung zusammen, trennt sich bei $+68^0$ von einer der Seitenebenen los und verschwindet bei $+167^0$ auf der anderen Seitenebene. Bei Temperaturerniedrigung breitet die Falte der ζ-Fläche sich weiter aus; was bei niedrigeren Temperaturen aus ihr wird, ist experimentell nicht zu finden, da durch das Auftreten der festen Phasen die Binodalkurve nur noch allein weniger stabile Lösungen angiebt.

B. Gleichgewichte in den drei binären Systemen.

Um die Gleichgewichte im ternären System: Wasser, Phenol und Anilin zu kennen, ist es nötig, erst die drei binären Systeme: Wasser—Phenol, Wasser—Anilin und Phenol—Anilin zu besprechen.

1. Das System: Wasser—Phenol.

Dieses System, das durch Alexejeff[1]) untersucht worden ist, wird durch die schematische Fig. 3 angegeben. Denken wir uns erst eine so niedrige Temperatur, dass Eis und Phenol als feste Phasen nebeneinander auftreten, und erhöhen wir jetzt die Temperatur, so werden wir in einem Quadrupelpunkt anlangen, wo, abgesehen von der Dampfphase, Eis, Phenol und Lösung auftreten. In der Figur ist die Lösung durch a angegeben, und die Temperatur bestimmte ich auf — 0·9°. In diesem Punkte ist die Reaktion Eis $+ P \rightleftarrows$ Lösung, so dass von diesem Punkte aus zwei Kurven, nämlich Eis + Lösung und Phenol + Lösung nach höheren Temperaturen gehen. Die erste Kurve endet bei 0° auf der X-Axe; die zweite bei 1·5° in einem neuen Quadrupelpunkt mit den Phasen $P + L_c + L_d$, worin L_c die Schicht angiebt, welche am meisten, und L_d diejenige, welche am wenigsten Phenol enthält. Die Reaktion in diesem Punkte ist: $P + L_d \rightleftarrows L_c$, so dass wieder zwei Kurven, nämlich $P + L_c$ und $L_c + L_d$ nach höheren Temperaturen gehen. Das System $P + L_c$ ist in der Figur durch Kurve $L_c s$ angegeben und endet in s bei der Schmelztemperatur des Phenols. Das andere System, nämlich $L_c + L_d$, wird durch zwei Kurven angegeben, nämlich $L_c K$ und $L_d K$, welche in K, bei der kritischen Lösungstemperatur, sich miteinander vereinigen.

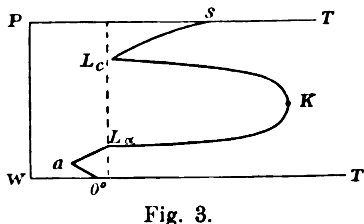


Fig. 3.

Wie bekannt, ist durch Calvert[2]) ein Hydrat des Phenols, nämlich $(C_6H_5.OH)_2H_2O$ beschrieben worden; Alexejeff (l. c.) meint jedoch, dass dieses Hydrat nur ein Gemenge ist. Der Leser wird jedoch leicht die Änderungen in der Figur anbringen können, wenn dieses Hydrat wirklich auftritt. Das System der zwei flüssigen Schichten L_c und L_d ist noch weiter durch andere Forscher studiert worden; so sind die Bestimmungen Alexejeffs durch V. Rothmund[3]) genauer

[1]) Wied. Ann. 28, 305.
[2]) Zeitschr. f. Chemie 1865, 530.
[3]) Diese Zeitschr. 26, 433.

wiederholt, und v. d. Lee[1]) hat Dampfspannungen gemessen und den Einfluss des Druckes auf dieses System studiert.

2. Das System: Wasser—Anilin.

Auch dieses System ist durch Alexejeff (l. c.) untersucht worden; er hat sich hierbei jedoch allein auf das Zweischichten-System beschränkt; von den anderen Gleichgewichten, welche hierbei auftreten können, habe ich einige Temperaturen bestimmt.

Wenn man im vorigen System Wasser—Phenol die zwei flüssigen Schichten abkühlt, erreicht man eine Temperatur, bei welcher neben den beiden Schichten eine feste Phase auftritt, diese Temperatur ist die Übergangstemperatur. Im System Wasser—Phenol ist die feste Phase Phenol; im System Wasser—Anilin fand ich, dass Eis als feste Phase auftrat; die Temperatur dieses Quadrupelpunktes bestimmte ich auf — 0·5°. In Fig. 4, welche die Gleichgewichte schematisch angiebt, sind die beiden Lösungen des Quadrupelpunktes Eis + L_c + L_d durch L_c und L_d angegeben; L_c giebt die Lösung an, welche am meisten, L_d diejenige, welche am wenigsten Anilin enthält. In diesem Punkte wird die Reaktion also: Eis + $L_c \rightleftarrows L_d$. Es gehen also zwei Systeme, nämlich Eis + L_d und L_c + L_d nach höherer, und ein System, nämlich Eis + L_c, nach niedrigerer Temperatur. Das System Eis + L_d geht von — 0·5° aus und endet bei 0° in einem Punkte auf der Axe WT. System L_c + L_d wird durch zwei Kurven, nämlich L_cK und L_dK angegeben, welche bei der kritischen Lösungstemperatur, nämlich 167° ineinander übergehen, es ist dieses System das von Alexejeff bestimmte. Betrachten wir jetzt das System Eis + L_c, das von L_c aus nach niedrigeren Temperaturen geht und in der Figur durch L_cL_a angegeben ist; dieses System endet in einem bei $\pm$ — 12° gelegenen Quadrupelpunkt, wenn nämlich sich noch festes Anilin abscheidet. Man hat also Eis + Anilin + L_a, und die Reaktion ist Eis + Anilin $\rightleftarrows L_a$. Es gehen also von diesem Punkte zwei Systeme nach höherer Temperatur, nämlich Eis + L_a, durch Kurve L_aL_c, und Anilin + Lösung, durch Kurve L_as angegeben; diese letzte Kurve endet in einem Punkte auf Axe AT, nämlich bei der Schmelztemperatur des

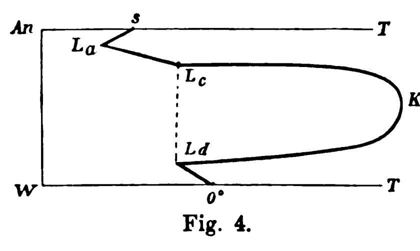


Fig. 4.

[1]) Dissertatie Amsterdam.

Anilins. Lucius[1]) giebt für diese Schmelztemperatur — 8°. Ampolla und Rimatori bestimmten sie auf — 5·96°; ich fand für das aus verschiedenen Fabriken erhaltene Anilin — 6·0° und — 6·1°.

3. Das System: Phenol—Anilin.

In diesem System treten nicht wie in den beiden vorigen zwei flüssige Schichten auf, und hat man also nur Gleichgewichte, wobei neben Lösung entweder festes Phenol oder Anilin oder eine Verbindung dieser beiden auftritt. Die Verbindung, welche ich im Folgenden V nennen werde, ist $C_6H_5.NH_2.HO.C_6H_5$. Hübner[2]) bestimmte die Schmelztemperatur auf 32°, Dale und Schorlemmer[3]) fanden 29·5°, Dyson[4]) 30·8° und Mylius[5]) 36°—37°, ich fand ± 31°.

Es treten in diesem Gleichgewicht die drei Kurven *ab*, *bcd* und *de* (Fig. 5) auf, Kurve *ab* giebt die Gleichgewichte an, wobei festes Phenol als feste Phase auftritt; Kurve *bcd* giebt die Lösungen an, welche mit der Verbindung V im Gleichgewicht sein können, und die Lösungen der Kurve *de* sind mit festem Anilin im Gleichgewicht. Punkt *a* giebt den Schmelzpunkt des reinen Phenols an, Punkt *c* den Schmelzpunkt der Verbindung und Punkt *e* denjenigen des Anilins. Der bei + 15° gelegene Punkt *b* giebt die Lösung an, welche mit festem Phenol und Verbindung im Gleichgewicht sein kann, also auch den gemeinschaftlichen Schmelzpunkt von Phenol und Verbindung; Punkt *d*, bei ± — 12°, giebt die Lösung an im Gleichgewicht mit Verbindung und Anilin, also den gemeinschaftlichen Schmelzpunkt dieser beiden.

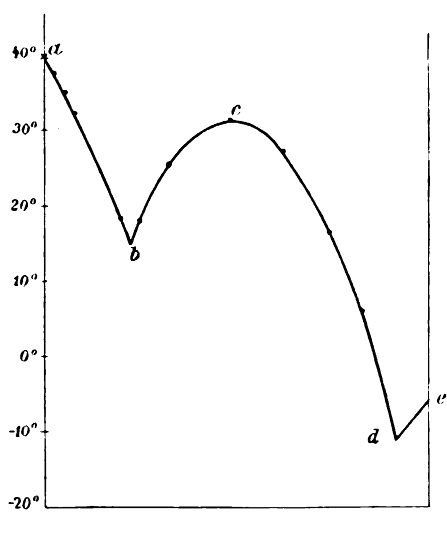


Fig. 5.

Die Lage dieser drei Kurven ist aus folgenden Bestimmungen bekannt:

Lösungen in Gleichgewicht mit Phenol. Kurve *ab*.

Temp.	37·3°	35·0°	32·0°	29·5°	25·3°	18·5°
Mole Anilin	4·0	6·5	9·8	11·6	15·4	20·4

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 154.
[2]) Lieb. Ann. 210, 342. [3]) Lieb. Ann. 217, 387.
[4]) Journal of the chem. soc. 43, 466. [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1002.

Lösungen in Gleichgewicht mit der Verbindung (Kurve *b c d*).

Temp.	16·2°	18·0°	22·7°	24·9°	27·7°	29·9°	29·5°	27·5°	27·3°
Mole Anilin	23·4	25·4	30·1	33·7	37·3	45·2	55·5	60·9	62·8
Temp.	22·0°	16·5°	5·7°	— 5·2°					
Mole Anilin	70·1	76·1	83·2	89·2					

Lösungen in Gleichgewicht mit Anilin (Kurve *d e*).

Temp.	— 11·4°	— 9·5°	— 8·1°	— 7·1°	— 6·1°
Mole Anilin	92·4	94·8	96·9	98·5	100

C. Die Gleichgewichte zwischen zwei flüssigen Schichten im ternären System.

Die Gleichgewichte zwischen den zwei flüssigen Schichten, welche in den beiden binären Systemen Wasser—Phenol und Wasser—Anilin auftreten, habe ich hier schon besprochen. In Fig. 6 sind die beiden Kurven, welche die Zusammensetzungen der beiden flüssigen Schichten

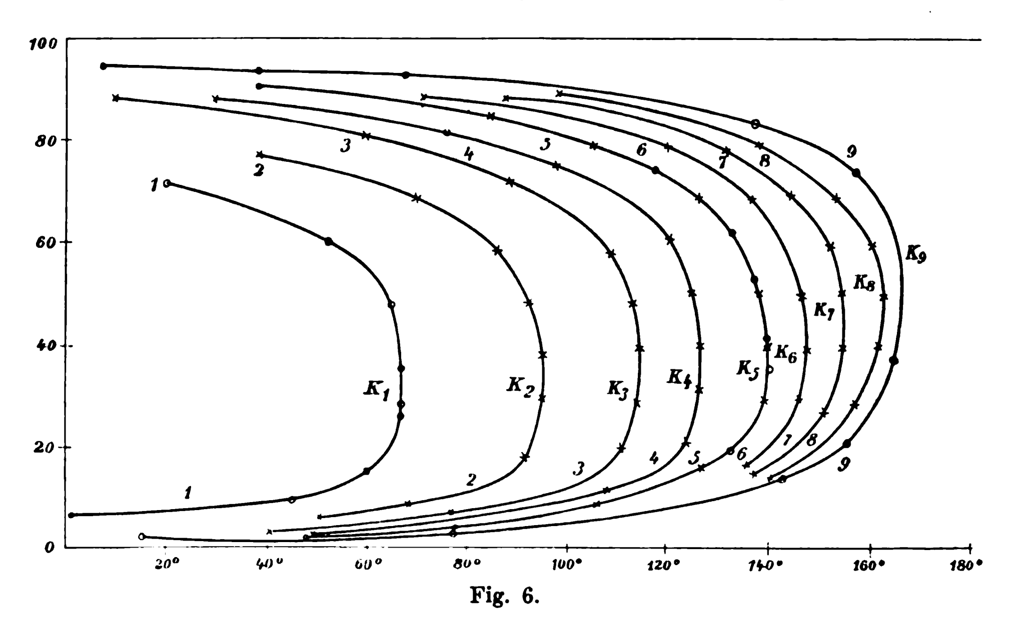


Fig. 6.

angeben, durch 1 und 9 angegeben. Kurve 1 giebt die Gleichgewichte im System Wasser—Phenol, Kurve 9 diejenigen im System Wasser—Anilin an. Um die Gleichgewichte im ternären System zu erhalten, wurde auf folgende Weise gearbeitet. Es wurden in verschiedenen Rohren bestimmte Mengen Phenol und Anilin in bestimmtem Verhältnis abgewogen, z. B. so, wie für folgende Tabelle, dass auf 100 Mole $(A + Ph)$ 11·58 Mole Anilin war. In diese verschiedenen Rohre wur-

den dann wechselnde, jedoch bestimmte abgewogene Mengen Wasser gebracht, wonach sie zugeschmolzen wurden. Es entstanden dann bei gewöhnlicher Temperatur zwei flüssige Schichten, welche bei Erwärmung verschwanden und bei Abkühlung wieder auftraten. Es wurde jetzt die Temperatur der Homogenwerdung oder bei Abkühlung diejenige der Trübung beobachtet. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Zusammenstellung der binären Lösung: Phenol und Anilin: auf 100 Mole ($Ph + An$) 11·58 Mole Anilin (Kurve 2).

Temp.	51°	68°	92°	95°	93°	92°	86°	70°	38·5°
°/₀ Wasser	93·1	91	81·2	69·9	61·2	50·6	41	30·2	21·1

In dieser, wie auch in der folgenden Tabelle gebe ich nur allein den Wassergehalt der ternären Mischung an; dies ist jedoch genügend, da man hieraus alles weitere berechnen kann. So enthält nach voriger Tabelle z. B. die Lösung bei 92° 81·2 °/₀ Wasser; es bleiben also noch 18·8 °/₀ für Phenol und Anilin übrig. Hieraus kann man weiter den Phenol- und Anilingehalt berechnen, da auf 88·42 Mole Phenol 11·58 Mole Anilin kommen. In der Figur habe ich nicht den Wasser-, sondern den Gehalt an Phenol + Anilin angegeben; also z. B. bei 51° nicht 93·1 °/₀ Wasser, sondern 6·9 °/₀ Phenol + Anilin; man erhält also Kurve 2. Wenn man also vom Phenol ausgeht, so ist die höchste Temperatur, bei welcher man durch Hinzufügung von Wasser noch zwei flüssige Schichten erhalten kann, durch Punkt K_1 angegeben; die kritische Temperatur ist $\pm$ 68°.

Geht man jedoch von einem Gemenge von Phenol und Anilin aus, in welchem das Verhältnis der Mole Phenol und Anilin wie 88·42 : 11·58 ist, so ist die höchste Temperatur, bei welcher man durch Hinzufügung von Wasser noch Schichtenbildung erhalten kann, durch K_2 angegeben und ist $\pm$ 95°. Ich werde diese Temperatur die kritische Mischungstemperatur nennen der binären Lösung von Phenol und Anilin bei Hinzufügung von Wasser. Für eine Lösung, worin das Verhältnis von Phenol und Anilin 88·42 : 11·58 ist, ist die kritische Mischungstemperatur also $\pm$ 95°.

Es giebt jedoch, wie ich auch schon früher bei dem System Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril besprochen habe, zwischen den beiden Punkten K_1 und K_2 einen grossen Unterschied. In K_1 werden zwei flüssige Phasen identisch, man hat da also eine kritische Lösung; in K_2 ist dies jedoch nicht der Fall, es ist nur die höchste Temperatur, wobei noch zwei flüssige Schichten auftreten können. Es giebt jedoch

auf Kurve 2 einen Punkt, welcher eine kritische Lösung angiebt; die Lage ist jedoch unbekannt.

Gehen wir jetzt von einer binären Lösung von Phenol und Anilin aus, in welcher das Verhältnis der Mole Phenol und Anilin 74·6 : 25·4 ist. Durch Hinzufügung von Wasser entstehen wieder zwei flüssige Schichten, welche beim Erwärmen verschwinden. Die Abhängigkeit der Mischungstemperaturen von dem Wassergehalte ergiebt sich aus folgender Tabelle.

Zusammensetzung der binären Lösung: Phenol + Anilin auf 100 Mole (*Ph* + *An*) 25·4 Mole Anilin (Kurve 3).

Temp.	40°	77°	111°	114·5°	113·5°	112·5°	108·5°	88·5°	60°	10°
% Wasser	95·3	92·4	80·1	70·8	60·1	51·2	41	26·7	17·9	10·3

Setzt man in Fig. 6 wieder statt dem Wassergehalte den Gehalt an Phenol + Anilin aus, so erhält man Kurve 3, worin K_3 wieder die kritische Mischungstemperatur, jedoch nicht eine kritische Phase angiebt.

Auf ähnliche Weise sind auch die folgenden Kurven 4, 5, 6, 7 und 8 erhalten. Ihre Lagen sind aus folgenden Bestimmungen bekannt.

Zusammensetzung der binären Lösung: Phenol + Anilin auf 100 Mole (*Ph* + *An*) 37·3 Mole Anilin (Kurve 4).

Temp.	50°	107·5°	123°	126·5°	126°	124°	120°	96·5	30°
% Wasser	95·2	89·1	79·4	68·9	59·7	49·9	38·7	23·3	10·2

Zusammensetzung der binären Lösung: Phenol und Anilin auf 100 Mole (*Ph* + *An*) 50 Mole Anilin (Kurve 5).

Temp.	106°	125°	139·5°	139·5°	138°	126·5°	105·5°	84°
% Wasser	90·2	84·7	70·1	60·6	50	30·3	19·8	15·1

Alexejeff hat die vorige Kurve 5 auch schon bestimmt[1]). Es besteht nämlich eine feste Verbindung von Phenol und Anilin: $C_6H_5.OH.NH_2.C_6H_5$. Alexejeff brachte diese Verbindung mit Wasser zusammen und bestimmte die Temperatur, wobei die zwei flüssigen Schichten, welche entstanden, wieder verschwanden. Da Alexejeff von der Verbindung ausgegangen war, ging ich aus von Phenol + Anilin, im Verhältnis 1 : 1 genommen, wobei jedoch die Verbindung sich direkt zu bilden scheint. Alexejeff erhielt die folgenden Daten.

Temp.	38·5°	47·5°	79°	131·5°	140·5°	138·5°	136·5°	132·5°	116·5°	79°	38·5°
% Wasser	96·2	95·6	93·4	80·4	65·6	58·8	46·4	36·8	24·6	16·6	8·6

In folgender Tabelle habe ich die Bestimmungen Alexejeffs und die meinigen vereinigt; die von Alexejeff habe ich mit einem * bezeichnet.

[1]) Wied. Ann. 28, 305 (1886).

Temp.	38·5°	47·5°	79°	106°	125°	131·5°	139·5°	140·5°
% Wasser	96·2*	95·6*	93·4*	90·2	84·7	80·4*	70·1	65·6*

Temp.	139·5°	138·5°	138°	136·5	132·5°	126·5°	116·5°
% Wasser	60·6	58·8*	50	46·4*	36·8*	30·3	24·6*

Temp.	105·5°	84°	79°	38·5°
% Wasser	19·8	15·1	16·6*	8·6*

Wie man aus der Tabelle sieht, stimmen meine Bestimmungen mit denjenigen Alexejeffs gut überein; in Kurve 5 habe ich seine Bestimmungen ebenfalls durch ° angegeben. Man sieht, dass es nur eine erhebliche Abweichung giebt, nämlich diejenige Alexejeffs bei 79°, wo er 16·6% Wasser oder 83·4% der Verbindung findet. Dieser Punkt stimmt auch, wie aus der Kurve zu sehen, mit seinen anderen Bestimmungen nicht überein.

Es treten dann auch bei dieser und den anderen Bestimmungen viele Schwierigkeiten auf, so z. B. das Opalisieren der Flüssigkeit, wenn sie bei Abkühlung sich in zwei flüssige Schichten trennt. Dieser Übergang ist in vielen Fällen so wenig scharf, dass man bei diesen hohen Temperaturen vor einigen Graden gar nicht sicher sein kann.

Die Lage der Kurve 6 erhält man aus folgenden Bestimmungen.

Zusammensetzung der binären Lösung Phenol + Anilin:
auf 100 Mole (*Ph* + *An*) 62·8 Mole Anilin (Kurve 6).

Temp.	135°	147°	147·5°	146°	136·5°	120°	71°
% Wasser	82·9	70·3	60·5	50	30·2	20·2	10·7

Die Lage der Kurven 7 und 8 erhält man aus den folgenden Tabellen:

Zusammenstellung der binären Lösung Phenol + Anilin:
auf 100 Mole (*Ph* + *An*) 76·07 Mole Anilin (Kurve 7).

Temp.	136°	151°	155°	155°	153°	144·5	132°	87°
% Wasser	85·2	75·1	59·3	49·6	40·6	29·1	21·2	10·5

Zusammenstellung der binären Lösung Phenol + Anilin:
auf 100 Mole (*Ph* + *An*) 87·66 Mole Anilin (Kurve 8).

Temp.	140·5°	158°	161·5°	162·5°	161·5°	153·5°	138°	± 97°
% Wasser	85·3	71·8	60·1	50·1	39·8	30·7	19·8	10

Kurve 9 giebt das Gleichgewicht zwischen Anilin und Wasser allein an und ist, wie vorher schon besprochen, aus den Bestimmungen Alexejeffs bekannt.

Mit Hilfe der vorigen Tabellen und der Fig. 6 kann man jetzt die Binodalkurven für die verschiedenen Temperaturen ableiten; allein, es bleibt unbekannt, welche Lösungen miteinander im Gleichgewicht sind, und wo die Faltenpunkte liegen.

Suchen wir erst die Binodalkurve für 50°; dafür nehmen wir auf den verschiedenen Kurven der Fig. 6 die Punkte bei 50°. Auf diese Weise erhält man folgende Tabelle.

Lösungen der Binodalkurve bei 50°.

	Kurve $a_1 b_1$.			Kurve $d_1 c_1$.			
	% *W*	% *Ph*	% *An*	% *W*	% *Ph*	% *An*	
Punkt a_1	89	11	0	38	62	0	Punkt d_1
	93·2	6	0·8	24	67·2	8·8	
	95	2·5	2·5	16	62·7	21·3	
Punkt b_1	96·5	0	3·5	13	54·7	32·3	
				10	45·3	44·7	
				5·5	0	94·5	Punkt c_1

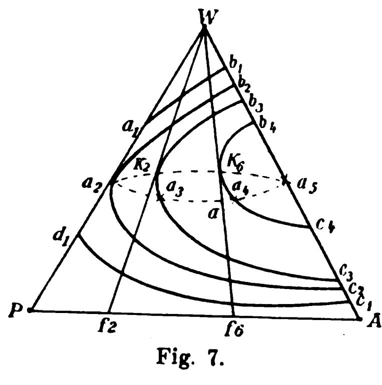


Fig. 7.

In Fig. 7 ist die Binodalkurve gezeichnet; wie aus voriger Tabelle ersichtlich, besteht sie aus zwei ganz voneinander getrennten Zweigen $a_1 b_1$ und $d_1 c_1$. Mit jeder Lösung des Zweiges $a_1 b_1$ wird eine andere des Zweiges $d_1 c_1$ im Gleichgewicht sein können; welche Lösungen jedoch konjugiert sind, ist unbekannt, allein wissen wir es sicher von a_1 und d_1 und von b_1 und c_1.

$a_1 b_1 c_1 d_1$ ist die allgemeine Form der Isothermen unterhalb der kritischen Mischungstemperatur von Wasser und Phenol, also unterhalb der Temperatur des Punktes K_1 der Fig. 6. Je mehr sich die Temperatur derjenigen des Punktes K_1 nähert, desto mehr rücken die Punkte a_1 und d_1 der Isothermen einander näher, wie es leicht aus Fig. 6 ersichtlich ist, da d_1 auf dem oberen und a_1 auf dem unteren Zweige der Kurve liegt. Bei $\pm 68°$ fallen die beiden Punkte a_1 und d_1 zusammen in Punkt K_1 der Fig. 6, und die Binodalkurve erhält eine

Lösungen der Binodalkurve bei 68°.

	Kurve $a_2 b_2$.			Kurve $a_2 c_2$.			
	% *W*	% *Ph*	% *An*	% *W*	% *Ph*	% *An*	
Punkt a_2	65	35	0	65	35	0	Punkt a_2
	91	8	1	30	62	8·0	
	94	4·5	1·5	20	59·8	20·2	
	94·8	2·6	2·6	16·5	52·6	30·9	
Punkt b_2	96	0	4	12·5	44	43·5	
				10	33·7	56·3	
				6	0	94	Punkt c_2

Form wie in Fig. 7 durch $b_2\,a_2\,c_2$ angegeben. Die Lage dieser Kurve ist aus nebenstehender Tabelle ersichtlich.

Die beiden Zweige $a_1\,b_1$ und $d_1\,c_1$, woraus die Binodalkurve bei 50° besteht, sind also bei 68° in eine übergegangen, da die beiden Punkte a_1 und d_1 in einen einzigen Punkt a_2 zusammenfallen. Bei dieser Temperatur tritt jetzt ein Faltenpunkt auf, nämlich a_2, der bei Temperaturerniedrigung verschwindet, bei höheren Temperaturen jedoch bestehen bleibt, sich dann von der Seite W—P lostrennt und, wie wir im Folgenden sehen werden, sich einer Kurve $a_2\,a_3\,a_4$ entlang nach a_5 verschiebt. Betrachten wir jetzt die Binodalkurve von 95°, welche mit Hilfe folgender Tabelle konstruiert werden kann.

Lösungen der Binodalkurve bei 95°.

	% W	% Ph	% An
Punkt b_3	93	0	7
	92	4·1	3·9
	89	8·3	2·7
Punkt K_2	69·9	26·6	3·5
	30	52·4	17·6
	23	48·5	28·5
	17	41·7	41·3
	13	32·9	54·1
	12	21·8	66·2
Punkt c_3	8	0	92

In der Figur ist die Binodalkurve durch Kurve $b_3\,K_2\,c_3$ angegeben. Wie man sieht, endet sie in zwei Punkten b_3 und c_3 auf der Seite W—A und berührt die Linie W—P nicht mehr. Der Punkt K_2 dieser Binodalkurve entspricht dem Punkte K_2 der Kurve 2 in Fig. 6. In diesem Punkte ist das Verhältnis von Phenol und Anilin in der Lösung 88·42 Mole Phenol : 11·58 Mole Anilin. Nehmen wir jetzt auf Seite P—A des Dreiecks der Fig. 7 einen Punkt f_2, so dass $Pf_2 = 11{\cdot}58$ und $Af_2 = 88{\cdot}42$, und ziehen wir die Linie Wf_2. Diese Linie wird die Binodalkurve $b_3\,K_2\,c_3$ im Punkte K_2 berühren. Wo auf dieser Binodalkurve der Faltenpunkt liegt, ist ganz unbekannt, und im allgemeinen wird er wohl nicht mit K_2 zusammenfallen; ich habe ihm darum nur die Lage a_3 gegeben.

Wir können noch mehrere Binodalkurven konstruieren, von welchen ich noch eine näher betrachten will. Nehmen wir die Temperatur des Punktes K_6 der Fig. 6, also $\pm$ 148°. Wir erhalten dann:

Lösungen der Binodalkurve bei 148°.

	% W	% Ph	% An
Punkt b_4	83·5	0	16·5
	81·5	2·3	16·2

	% W	% Ph	% An
	78	5·4	16·6
Punkt K_6	65	13·2	21·8
	33	16·4	50·6
	26	9·6	64·4
Punkt c_4	20	0	80

In Fig. 7 ist diese Binodalkurve durch $b_4\,K_6\,c_4$ angegeben; man sieht also, dass der Teil des Dreiecks, worin Entmischung in zwei flüssige Schichten auftritt, bei Temperaturerhöhung immer kleiner wird und nach Seite $W—A$ des Dreiecks sich verschiebt und hier in einem Punkt a_5 verschwinden wird, wobei die Punkte b, K und c in den einen Punkt a_5 zusammenfallen. Dieser Punkt a_5 stimmt aber mit Punkt K_9 der Fig. 6 überein. Der Punkt K_6 der Binodalkurve $b_4\,K_6\,c_4$ stimmt mit Punkt K_6 der Kurve 6 von Fig. 6 überein. Für diesen Punkt ist also das Verhältnis von Phenol und Anilin in Molen wie 37·2:62·8 oder in Grammen wie 37·5:62·5; nimmt man also auf Seite $P—A$ des Dreiecks einen Punkt f_6, so dass $f_6\,A = 37{\cdot}5$, also $Pf_6 = 62{\cdot}5$ ist, so wird die Linie Wf_6 die Binodalkurve $b_4\,K_6\,c_4$ in K_6 berühren. Den Faltenpunkt dieser Kurve habe ich durch a_4 angegeben.

Betrachten wir die Linie Wf_6. Jeder Punkt dieser Linie giebt eine Lösung an, worin das Verhältnis von Phenol und Anilin 37·5:62·5 ist. In f_6 hat man nur allein Phenol und Anilin, je mehr man sich jedoch dem Punkte W nähert, um so mehr Wasser enthält die Lösung. Die Punkte der Linie Wf_6 stimmen also mit den Punkten der Kurve 6 von Fig. 6 überein; ebenso die Punkte von Wf_{12} mit denen der Kurve 2, und man kann für jede Kurve der Fig. 6 eine damit übereinstimmende Linie in Fig. 7 ziehen. Bewegen wir uns nun der Linie $f_6\,W$ entlang von f_6 nach W; dies geschieht also dadurch, bei der Lösung von Phenol und Anilin im Verhältnis wie 37·5:62·5 mehr und mehr Wasser zu bringen. Man erreicht zuerst die Kurve $d_1\,c_1$, also die Binodalkurve von 50°, darnach die Binodalkurve $a_2\,c_2$, von 68°, weiter $a_3\,c_3$, also 95°, endlich den Punkt K_6 auf der Binodalkurve von 148°. Von f_6 nach K_6 ist die Temperatur also immer höher geworden; in f_6 erreicht sie jedoch ihren Maximalwert, da man von K_6 nach W immer wieder niedrigeren Temperaturen, nämlich 95°, 68° und 50° begegnet. Wie vorher schon gesehen, durchläuft der Faltenpunkt die Kurve $a_2\,a_3\,a_4\,a_5$; es liegt also auf der Linie Wf_6 auch ein Faltenpunkt, nämlich a, zwischen den Punkten a_3 und a_4 gelegen. Da a_4 zu der Temperatur von K_6 gehört, wird a also zu einer niedrigeren Temperatur gehören. Auf Kurve 6 der Fig. 6 liegt also ein Faltenpunkt, der jedoch im allgemeinen nicht mit K_6 zusammenfällt.

Ähnliche Betrachtungen gelten für alle durch W gebrachte Linien; auf jeder liegt ein Punkt K, also eine maximale oder kritische Temperatur, und ein Punkt a, also ein Faltenpunkt oder kritische Lösung. Im Dreieck erhält man also zwei Kurven, nämlich $a_2\ K_2\ K_6\ a_5$ und $a_2\ a_3\ a_4\ a_5$. Die erste ist die Kurve der kritischen Temperaturen, die zweite die Kurve der kritischen Lösungen oder die Faltenpunktskurve. Nehmen wir jetzt eine Darstellung im Raum, wie in Fig. 8 angegeben. Um diese zu erhalten, denken wir uns die verschiedenen Isothermen der Fig. 7 hintereinander senkrecht auf einer Temperaturaxe. Auf der Fläche W—P—T hat man das Gleichgewicht zwischen Wasser und Phenol allein; es wird durch die Kurve $d_1\ a_2\ a_1$ angegeben; a_2 ist ein

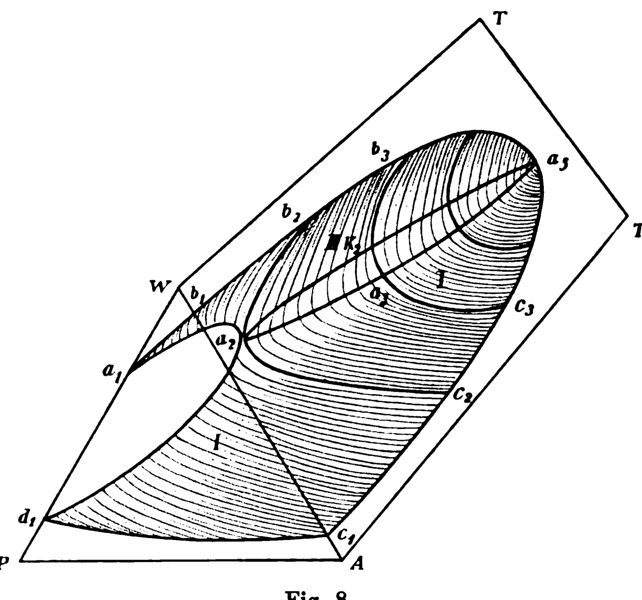


Fig. 8.

kritischer Punkt, da hier zwei flüssige Phasen identisch werden. Das Gleichgewicht zwischen Wasser und Anilin allein liegt auf der Fläche W—A—T und ist durch die Kurve $c_1\ a_5\ b_1$ mit dem kritischen Punkt a_5 angegeben. Zwischen den beiden Kurven $d_1\ a_2\ a_1$ und $c_1\ a_5\ b_1$ breitet sich eine Fläche aus, die die Lösungen angiebt, welche miteinander im Gleichgewicht sein können. Diese Fläche wird durch die Kurve der kritischen Lösungen $a_2\ a_3\ a_5$ in zwei Teile, I und II, geteilt: mit jedem Punkt des einen Teils ist ein Punkt des anderen Teils konjugiert; mit jeder Lösung des Teiles I kann also eine bestimmte Lösung des Teiles II im Gleichgewicht sein.

Bringen wir jetzt eine Ebene durch Seite $W—T$; diese wird die beiden Teile I und II der Fläche schneiden; bedenkt man, dass für alle Punkte dieser Ebene das Verhältnis von Phenol und Anilin dasselbe ist, so sieht man leicht ein, dass die Schnittkurven mit denjenigen der Fig. 6 übereinstimmen müssen. Nimmt man z. B. auf Seite $P—A$ einen Punkt f_2, so dass $Pf_2 = 11·58$ und also $Af_2 = 88·42$ ist, und bringt man die Ebene $f_2\,W—T$ an, so wird die Schnittkurve mit Kurve 2 der Fig. 6 übereinstimmen. Der Schnittpunkt dieser Ebene mit Kurve $a_2\,a_3\,a_5$ giebt eine kritische Lösung an, worin das Verhältnis von Phenol und Anilin 88·42 : 11·58 ist; der Schnittpunkt mit Kurve $a_2\,K_2\,a_5$ giebt die kritische Temperatur an und stimmt also mit Punkt K_2 der Kurve 2 überein.

Um die Gleichgewichte in diesem System näher kennen zu lernen, habe ich noch andere Kurven bestimmt. Denken wir uns nämlich Ebenen gelegt durch Seite $A—T$, so erhalten wir wieder Schnittkurven, da für jeden Punkt dieser Ebene das Verhältnis von Wasser und Phenol dasselbe bleibt, so ist das auch für die verschiedenen Punkte dieser Schnittkurven der Fall. Nehmen wir erst eine Fläche, welche durch $A—T$ und Punkt a_2 geht. Man erhält dann eine Kurve, welche von a_2 aus nach höheren Temperaturen geht, eine Maximaltemperatur erreicht und dann nach niedrigeren Temperaturen verläuft. In Fig. 9 ist diese Kurve durch $a_2\,r_2\,s_2$ angegeben, welche, wie leicht einzusehen, in einem Punkt a_2 auf der T-Axe anfangen muss. Die Lage dieser Kurve ist aus folgenden Bestimmungen bekannt.

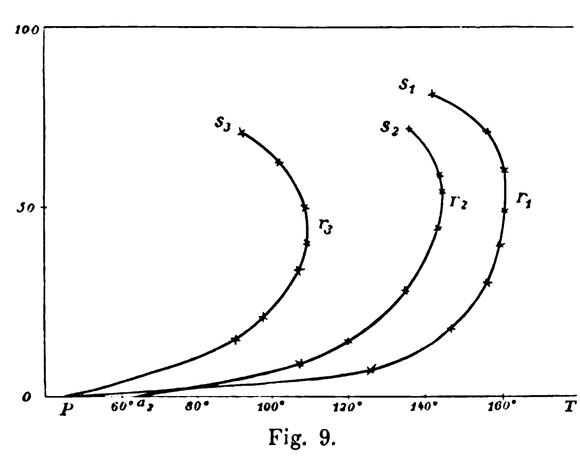


Fig. 9.

Zusammenstellung der binären Lösung: Phenol und Wasser
auf 100 Mole ($Ph + W$) 9·6 Mole Phenol (Kurve $a_2\,r_2\,s_2$).

Temp.	± 68°	105°	120°	135°	144°	145°	144°	± 137°
% Anilin in g	0	8·3	14·7	26·5	43·7	54·0	58·8	70·6

Wie man sieht, fängt Kurve $a_2\,r_2\,s_2$ im Punkt a_2 auf der T-Axe bei ± 68° an, da die Lösung hier noch kein Anilin enthält, also nur

allein Wasser und Phenol. Die beiden letzten Komponenten sind in einem Verhältnis genommen, welches dem der kritischen Lösung von Wasser und Phenol ganz nahe liegt, so dass diese Lösung mit der kritischen Lösung a_2 der Figg. 7 und 8 überinstimmt.

Bringen wir jetzt durch $A-T$ der Fig. 8 eine andere Ebene. Nehmen wir nämlich auf Kurve $a_1\ a_2$ einen Punkt, welcher mit der Temperatur von 46° übereinstimmt und also 10·8 % Phenol enthält oder auf 100 Mole Wasser und Phenol 2·2 Mole Phenol. Die Schnittkurve, welche man erhält, ist aus folgenden Bestimmungen abgeleitet.

Zusammensetzung der binären Lösung: Phenol und Wasser.
Auf 100 Mole $Ph + W$ 2·2 Mole Phenol (Kurve $p\ r_1\ s_1$).

Temp.	46°	127°	148°	157°	160°	162°	161·5	± 157°	± 142°
% Anilin in g	0	8·4	18·1	29·3	39·6	48·5	60·7	70	80·2

Kurve $p\ r_1\ s_1$, welche man mit Hilfe dieser Tabelle erhält, ist in Fig. 9 gezeichnet; sie fängt wieder in einem Punkt p auf der T-Axe an, da die Lösung hier noch kein Anilin enthält, also allein Wasser und Phenol in solch einem Verhältnis, dass die beiden Schichten, welche bei gewöhnlicher Temperatur auftreten, bei 46° verschwinden. Die kritische oder maximale Temperatur, welche auf dieser Kurve erreicht wird, ist ± 162° und wird durch r_1 angegeben. Im allgemeinen werden die Lösungen der kritischen Temperaturen r_1, r_2 und r_3 auf diesen Schnittkurven ebenso wenig kritische Lösungen ergeben, wie es der Fall ist mit den Punkten K_2, K_3 . . . K_8 der Fig. 6.

Wir haben in Fig. 8 durch $A-T$ schon zwei Ebenen gebracht, nämlich eine durch den kritischen Punkt a_2 und eine durch einen Punkt auf Kurve $a_1\ a_2$. Bringen wir jetzt noch eine Ebene durch $A-T$ und einen Punkt der Kurve $d_1\ a_2$. Auf Kurve $a_1\ a_2$ nahmen wir einen Punkt bei der Temperatur von 46°, nehmen wir jetzt auf $d_1\ a_2$ einen bei derselben Temperatur. Wir müssen also eine Lösung nehmen, welche 63·7 % Phenol oder auf 100 Mole Phenol + Wasser 25·1 Mole Phenol enthält. Mit dieser Lösung erhielt ich folgende Resultate.

Zusammensetzung der binären Lösung: Phenol + Wasser.
Auf 100 Mole $(Ph + W)$ 25·1 Mole Phenol (Kurve $p\ r_3\ s_3$)

Temp.	46°	90°	97°	107°	109°	108·5°	102°	92°
% Anilin in g	0	14·8	20·9	33·2	39·9	49·1	61·8	69·5

Mit Hilfe dieser Tabelle erhält man Kurve $p\ r_3\ s_3$, welche in r_3 eine maximale Temperatur hat. Dass diese Kurve auch von Punkt p ausgeht, ist nach dem Vorigen wohl natürlich. Die beiden von Punkt p ausgehenden Kurven $p\ r_3\ s_3$ und $p\ r_1\ s_1$ haben einen ganz verschiedenen Lauf, da r_1 und r_3 bei sehr verschiedenen Temperaturen liegen; auch

schneidet Kurve $p\,r_1\,s_1$ die Kurve $a_2\,r_2\,s_2$, was mit Kurve $p\,r_3\,s_3$ nicht der Fall ist.

Von jedem unterhalb a_2 (68°) auf der T-Axe gelegenen Punkte gehen also zwei Kurven aus, von Punkt a_2 selbst jedoch nur eine. Im Folgenden komme ich noch weiter auf diese Kurven zurück. Man sollte jetzt noch Ebenen durch die Axe P—T bringen können; von den Schnittkurven, welche hierbei auftreten werden, habe ich jedoch keine bestimmt; nach dem Vorigen wird man jedoch leicht einsehen, welche Kurven man erhalten wird.

D. Die Kurve der Maximaltemperaturen.

Im Vorigen haben wir gesehen, dass man zwei Kurven unterscheiden kann, nämlich die Kurve der Maximal- oder der kritischen Temperaturen und die Kurve der kritischen Lösungen oder die Faltenpunktskurve. Im Folgenden werde ich die erste dieser Kurven die M-Kurve, die zweite die F-Kurve nennen.

In einer folgenden Abhandlung werde ich einige theoretische Betrachtungen über diese beiden Kurven mitteilen; jetzt bespreche ich nur allein einige experimentelle Untersuchungen über die M-Kurve. Betrachten wir wieder die verschiedenen Kurven der Fig. 6. Auf jeder dieser Kurven befindet sich ein Punkt K, welcher die Maximaltemperatur angiebt, bei welcher noch zwei flüssige Schichten auftreten können. So liegt der Punkt K_1 bei $\pm$68°; die höchste Temperatur, bei welcher im System Wasser—Phenol noch zwei flüssige Schichten auftreten können, ist also $\pm$68°. Betrachten wir jetzt Kurve 2; für jeden Punkt dieser Kurve ist das Verhältnis von Phenol und Anilin dasselbe, nämlich auf 100 Mole $Ph + A$ 11·58 Mole Anilin. Gehen wir also von einer binären Lösung von Phenol und Anilin aus, welche auf 100 Mole 11·58 Mole Anilin enthält, und fügen Wasser hinzu, so entstehen zwei flüssige Schichten; die höchste Temperatur, bei welcher man durch Hinzufügung von Wasser noch zwei flüssige Schichten erhalten kann, ist durch K_2 angegeben und, wie aus Fig. 6 zu sehen, 95°. Geht man von einer anderen binären Lösung von Phenol und Anilin aus, so erhält man wieder eine andere Maximal- oder kritische Temperatur; enthält die binäre Lösung z. B. auf 100 Mole $Ph + A$ 25·4 Mole Anilin, so ist die kritische Temperatur, in Fig. 6 durch K_3 angegeben, 114°—115°. Die kritische Mischungstemperatur einer binären Lösung nach Hinzufügung von Wasser ist also eine Funktion der Zusammensetzung der binären Lösung. Mit Hilfe der Fig. 6 und der im Vorigen mitgeteilten Tabelle kann man also folgende Tabelle ableiten.

0	11·58	25·4	37·3	50	62·8	76·07	87·66	100
68°	95°	114—115°	127°	139—140°	148°	155·5	163°	167°

Die erste Reihe dieser Tabelle giebt die Zusammensetzungen der binären Lösungen von Phenol und Anilin an, und zwar in Molen Anilin auf 100 Mole $Ph + A$. Die zweite Reihe giebt die kritischen Mischungstemperaturen dieser Lösungen an bei Hinzufügung von Wasser. Man sieht aus der Tabelle, dass die kritische Mischungstemperatur dieser binären Lösungen zunimmt, je nachdem diese mehr Anilin enthalten.

Mit Hilfe voriger Tabelle ist Kurve $m\, m_1$ der Fig. 10 konstruiert worden; da jeder Punkt dieser Kurve die kritische Mischungstemperatur der binären Lösungen von Phenol und Anilin angiebt, ist sie also die M-Kurve. Diese M-Kurve endet in zwei Punkten, nämlich m und m_1. Punkt m giebt die kritische Mischungstemperatur von Phenol allein, nach Hinzufügung von Wasser, an; ebenso Punkt m_1 diejenige von Anilin allein, nach Hinzufügung von Wasser. Es sind also die beiden Punkte m und m_1 nicht allein Punkte der M-Kurve, sondern auch noch Punkte der F-Kurve. Die F-Kurve muss in Fig. 10 also auch vom Punkt m aus nach m_1 laufen; ihre Lage ist jedoch nicht bestimmt worden. Es ist jedoch leicht einzusehen, dass sie immer unterhalb der M-Kurve $m\, m_1$ liegen muss, obwohl sie im allgemeinen ausserhalb der beiden Punkte m und m_1 die M-Kurve noch in einzelnen Punkten berühren kann. In einer folgenden Abhandlung werde ich dieses genauer betrachten.

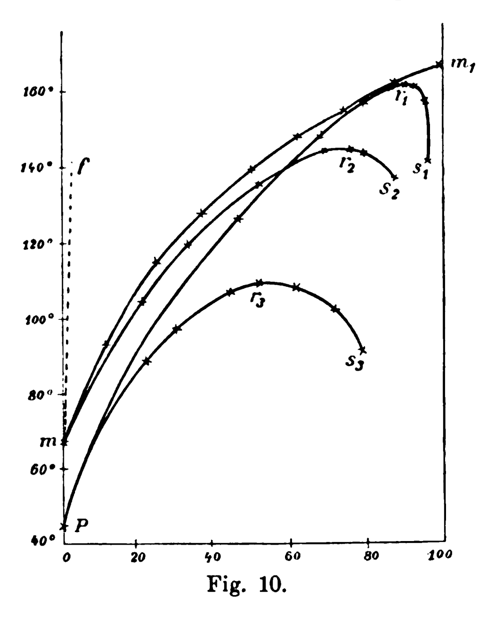


Fig. 10.

In der vorigen Figur haben wir die kritische Lösungstemperatur als eine Funktion des Anilingehaltes der binären Lösung betrachtet; der Wassergehalt ist jedoch auch eine Funktion des Anilingehaltes der binären Lösung, so dass man noch eine andere Kurve erhalten kann, wenn man in Fig. 10 statt der kritischen Mischungstemperatur den Wassergehalt annimmt. Diese Kurve ist in der Figur jedoch nicht gezeichnet; beide zusammen würden die M-Kurve ganz bestimmen.

Betrachten wir noch einmal Fig. 7, worin die M-Kurve durch $a_2\,K_2\,K_6\,a_5$ angegeben wird, und denken wir uns den Eckpunkt A mit Punkt a_2 auf Seite $P—W$ durch eine Linie vereinigt. Für jeden Punkt dieser Linie ist das Verhältnis von Wasser und Phenol dasselbe; geht man von a_2, also bei der Temperatur von $\pm 68^0$ aus, so ist es leicht einzusehen, dass man erst Isothermen höherer Temperaturen durchschneidet, darnach eine Isotherme berühren wird, bei welcher die Temperatur ein Maximum ist, und dass weiter wieder Isothermen niedrigerer Temperaturen durchschnitten werden; man erhält sodann die Kurve $a_2\,r_2\,s_2$ der Fig. 9.

Wir werden jetzt diese Kurve auf eine ganz andere Weise betrachten; Punkt a_2 giebt die kritische Lösung von Wasser und Phenol an, und die verschiedenen Punkte der Kurve $a_2\,r_2\,s_2$ geben an, wie die Mischungstemperatur dieser Lösung sich bei Anilinzusatz ändert. Die Mischungstemperaturen und die dazu gehörigen Zusammensetzungen der Lösungen sind folgender Tabelle zu entnehmen.

T	Mole Ph	Mole A	Mole W	Mole An auf 100 Mole ($Ph + A$)
68°	9·6	0	90·4	0
105·5	9·4	2·42	88·17	20·46
120	9·2	4·5	86·29	32·83
135	8·77	9·01	82·22	50·68
144	7·95	17·45	74·59	68·69
145	7·30	24·26	68·43	76·88
144	6·93	28·06	65·01	80·18
± 137	5·81	39·65	54·54	87·20

In dieser Tabelle ist natürlich das Verhältnis der Mole Phenol und Mole Wasser bei jeder Temperatur dasselbe; das Verhältnis der Mole Phenol nnd Mole Anilin ist jedoch von der Temperatur abhängig, und habe ich durch Mole Anilin auf 100 Mole Anilin + Phenol angegeben. Wenn wir jetzt mit Hilfe dieser Tabelle eine Kurve in Fig. 10 zeichnen wollen, so hat man als Abscisse die Mole Anilin auf 100 Mole $Ph + An$ und als Ordinate die Mischungstemperatur dieser Lösungen zu nehmen. Man erhält also die Kurve $m\,r_2\,s_2$, welche in r_2 eine Maximaltemperatur hat und ganz unterhalb der M-Kurve $m\,m_1$ liegt.

Man kann auch von einer anderen Lösung von Wasser und Phenol ausgehen, z. B. von einer, die auf 100 Mole Phenol + Wasser 2·2 Mole Phenol enthält. Setzen wir dieser Lösung wieder Anilin hinzu, und bestimmen wir wieder die Mischungstemperaturen, so erhalten wir nebenstehende Tabelle:

T	Mole *Ph*	Mole *An*	Mole *W*	Mole Anilin auf 100 Mole $Ph + An$
46°	2·2	0	97·8	0
127	2·2	1·92	95·89	46·57
148	2·14	4·49	93·36	67·68
157	2·06	8·24	89·69	79·99
160	1·97	12·30	85·73	86·18
162	1·87	16·65	81·48	89·9
161—162	1·69	24·69	73·62	93·6
± 157	1·50	33·09	65·40	95·6
± 142	1·20	46·32	52·47	97·4

Mit Hilfe dieser Tabelle erhält man Kurve $p\,r_1\,s_1$ der Fig. 10, welche in r_1 eine Maximaltemperatur hat. Wie man sieht, wird durch Hinzufügung von Anilin die Mischungstemperatur erst erhöht, weiter jedoch wieder erniedrigt. Die Kurve $p\,r_1\,s_1$ berührt, wie in der Figur zu sehen, die *M*-Kurve $m\,m_1$ in einem Punkte; in einer folgenden Abhandlung komme ich hierauf zurück.

Nehmen wir jetzt eine binäre Lösung von Wasser und Phenol, welche auf 100 Mole 25·1 Mole Phenol enthält. Die Mischungstemperatur dieser Lösung liegt, ebenso wie diejenige der vorigen binären Lösung, bei 46°. Die Mischungstemperatur wird durch Zusatz von Anilin auch wieder geändert, wie aus folgender Tabelle zu sehen.

T	Mole *Ph*	Mole *A*	Mole *W*	Mole Anilin auf 100 Mole $Ph + An$
46°	25·1	0	74·9	0
90	23·56	6·51	69·93	21·64
97	22·79	9·57	67·63	29·58
107	21·08	16·37	62·55	43·72
109	19·86	21·35	58·79	51·93
108·5	18·18	27·84	53·97	60·48
102	15·3	39·29	45·40	71·79
92	13·18	47·69	39·13	78·35

Mit Hilfe dieser Tabelle erhält man die Kurve $p\,r_3\,s_3$ der Fig. 10, welche von p aus nach höheren Temperaturen geht, in r_3 die Maximaltemperatur erreicht und weiter sich nach niedrigeren Temperaturen umbiegt. Durch Zusatz von Anilin wird die Mischungstemperatur also erst erhöht und weiter erniedrigt. Die *M*-Kurve $m\,m_1$ der Fig. 10 stimmt mit der *M*-Kurve $a_2\,K_2\,K_6\,a_5$ der Fig. 7 überein. Die *M*-Kurve der Fig. 7 haben wir durch von dem Eckpunkt *W* aus zu ziehende Geraden erhalten, welche die Binodalkurve berühren. Der geometrische Ort dieser Berührungspunkte giebt die *M*-Kurve. Wie leicht in der Figur zu sehen, kann man jedoch auch von *A* aus Tangenten an die Binodalkurven legen, so dass wir eine neue *M*-Kurve erhalten, welche

auch in a_5 enden wird, jedoch nicht von a_2 ausgeht, sondern von einem unbekannten Punkte innerhalb des Dreiecks. Um diese *M*-Kurve zu bestimmen, muss man also von binären Lösungen von Wasser und Phenol ausgehen und die kritische Mischungstemperatur bei Hinzufügung von Anilin bestimmen. Es sind drei dieser kritischen Temperaturen abzuleiten aus den Kurven der Fig. 9 oder aus den drei Kurven $m\, r_2\, s_2$, $p\, r_1\, s_1$ und $p\, r_3\, s_3$ der Fig. 10. Ein vierter Punkt ist die kritische Temperatur von Wasser und Anilin, so dass man erhält:

0	2·2	9·6	25·1
167°	162°	146°	110°

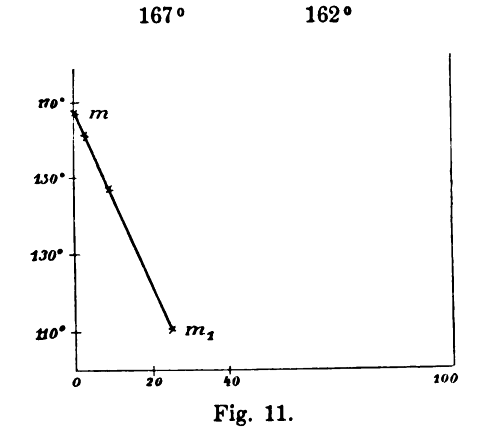


Fig. 11.

Die erste Reihe giebt die Mole Phenol auf 100 Mole *Ph* + *W* der binären Lösung an, die zweite die kritischen Mischungstemperaturen, wenn man diesen binären Lösungen Anilin hinzusetzt. Mit Hilfe dieser Tabelle erhält man in Figur 11 Kurve $m m_1$. Man sieht, dass die kritische Mischungstemperatur der binären Lösungen von Wasser und Phenol bei Hinzufügung von Anilin um so niedriger ist, je nachdem die binäre Lösung mehr Phenol enthält.

Wir haben jetzt zwei *M*-Kurven betrachtet; die erste, nämlich $m m_1$ in Fig. 10 haben wir erhalten, indem wir in Fig. 7 durch *W* gehende Tangenten an die Binodalkurven gezogen haben; sie giebt die kritischen Temperaturen an, welche man erreicht, wenn man zu den binären Lösungen von Phenol und Anilin Wasser hinzufügt. Die zweite *M*-Kurve erhält man, wenn man durch Punkt *A* Tangenten an die Binodalkurven zieht; sie giebt die kritischen Temperaturen der binären Lösungen von Wasser und Phenol bei Hinzufügung von Anilin an. Man kann sich noch die Frage stellen, ob man, von Lösungen von Wasser und Anilin ausgehend, auch durch Hinzufügung von Phenol kritische Temperaturen erreichen kann. Experimentell habe ich dieses nicht erforscht; theoretisch ist diese Frage leicht zu lösen, da man diese *M*-Kurve erhält, wenn es möglich ist, durch Punkt *P* Tangenten an die Binodalkurven zu ziehen.

Auch in verschiedenen anderen Systemen habe ich die *M*-Kurve bestimmt, z. B. im System: Wasser, *NaCl* und Phenol. In Fig. 12 giebt

Kurve I wieder die Gleichgewichte zwischen Wasser und Phenol allein an. Kurve II erhielt ich, wenn ich statt Wasser eine Lösung von $NaCl$ nahm, welche 0·987 % $NaCl$ oder auf 100 Mole $W + NaCl$ 0·307 Mole $NaCl$ enthält. In folgender Tabelle sind die Bestimmungen angegeben.

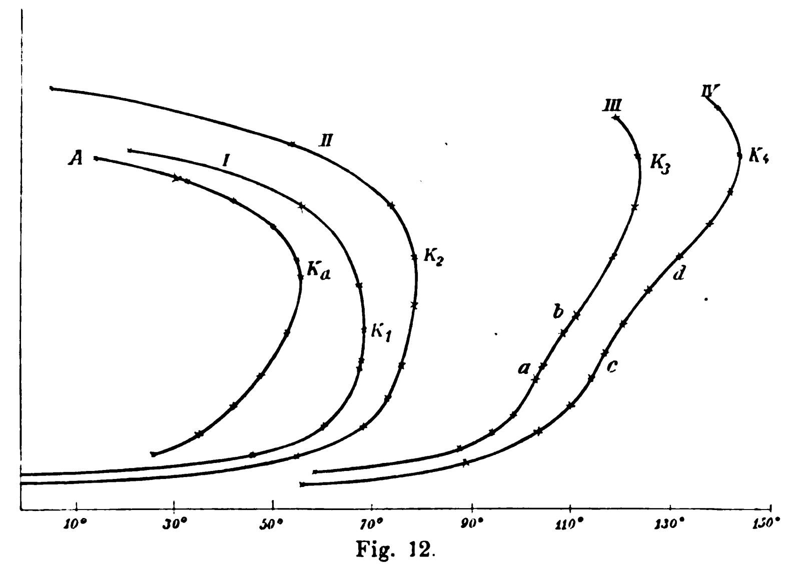


Fig. 12.

Zusammensetzung der binären Lösung: Wasser + $NaCl$
auf 100 Mole ($W + NaCl$) 0·307 Mole $NaCl$.

Temp.	0·5°	53·5°	67·5°	73°	75·5°	77·5°	78°	78°
% Phenol	5·9	10·4	15·6	21·3	28·3	40·9	41	49·6
Temp.	73°	53°	7°					
% Phenol	60·4	72·1	83·2					

Die kritische Temperatur ist in Fig. 12 durch K_2 angegeben und ist 78°. Wie man sieht, hat eine kleine Menge $NaCl$ auf die kritische Temperatur von Wasser und Phenol einen erheblichen Einfluss; sie wird nämlich um ± 10° erhöht, wenn man statt Wasser eine wässerige $NaCl$-Lösung nimmt, welche 0·987 % $NaCl$ enthält.

Nehmen wir jetzt eine wässerige Lösung, welche 4·912 % $NaCl$ oder auf 100 Mole $W + NaCl$ 1·56 Mole $NaCl$ enthält. Die erhaltenen Gleichgewichte sind durch Kurve III angegeben, welche mit Hilfe folgender Bestimmungen zu erhalten ist.

Zusammensetzung der binären Lösung: Wasser + $NaCl$
auf 100 Mole $W + NaCl$ 1·56 Mole $NaCl$.

Temp.	57·5°	85·5°	92·5°	97·5°	103°	104·5°	107·5°
% Phenol	6·8	11·7	14·5	18·2	24·5	27·1	34·5
Temp.	110·5°	110·5°	117°	121·5°	122·5°	118·5°	
% Phenol	37·8	38·0	49·6	59·2	69·8	76·4	

Wie man aus Kurve III der Fig. 12 ersicht, wendet der untere Teil dieser Kurve nicht immer den konvexen Teil nach unten: sie hat nämlich zwei Inflexionspunkte in der Nähe der Punkte *a* und *b*.

Die kritische Temperatur ist durch K_3 angegeben und ist also $\pm 123^0$, so dass die kritische Mischungstemperatur von Phenol von 68° auf 123° erhöht wird, wenn man statt Wasser eine wässerige Lösung nimmt, welche 4·912% *NaCl* enthält.

Zur Bestimmung der Kurve IV nahm ich eine wässerige Lösung, welche 6·47% *NaCl*, oder auf 100 Mole *W* + *NaCl* 2·08 Mole *NaCl* enthielt. Die folgenden Bestimmungen geben die Lage dieser Kurve an.

Zusammensetzung der binären Lösung: Wasser + *NaCl*
auf 100 Mole *W* + *NaCl* 2·08 Mole *NaCl*.

Temp.	55°	87°	102°	109°	113°	116·5°	120°	125°
% Phenol	5·4	9·7	15·0	19·7	24·8	30·3	35·5	42·1
Temp.	131·5°	137°	140·5°	143°	139°			
% Phenol	49·7°	55·5	62·3	70·2	78·8			

Auch diese Kurve hat, wie aus der Figur ersichtlich, wieder zwei Inflexionspunkte, nämlich *c* und *d*. Die kritische Temperatur, durch Punkt K_4 angegeben, ist jetzt von 68° auf $\pm$ 143° erhöht worden. Um die *M*-Kurve in diesem System zu konstruieren, nehmen wir die Punkte K_1, K_2, K_3 und K_4 der vorigen Kurven. Wir erhalten dann folgende Tabelle:

0	0·307	1·56	2·08
68	78°	123°	143°

Die erste Reihe giebt die Mole *NaCl* auf 100 Mole Wasser + *NaCl* der binären Lösung an; die zweite der kritischen Mischungstemperaturen, welche man erhält, wenn man diesen binären Lösungen Phenol hinzusetzt. Denkt man sich in Fig. 10 auf der *X*-Axe statt Mole Anilin auf 100 Mole Phenol + Anilin Mole *NaCl* auf 100 Mole Wasser + *NaCl* ausgesetzt, so erhält man die punktierte Kurve *mf*, welche der *Y*-Axe sehr nahe lingt.

In den vorigen Beispielen haben wir gesehen, dass die kritische Mischungstemperatur von Anilin und Wasser durch Zusatz von Phenol erniedrigt, diejenige von Phenol und Wasser durch Zusatz von Anilin und *NaCl* erhöht wird. Das letztere, nämlich Erhöhung der kritischen Temperatur von Wasser und Phenol, erfolgt auch, wie van der Lee[1]) bestimmt hat, durch Erhöhung des Druckes. Erniedrigung dieser kritischen Temperatur ist jedoch auch möglich; ein Beispiel will ich noch

[1]) Dissertatie Amsterdam 1898.



mitteilen. Wenn man nämlich statt Wasser eine Lösung von Wasser und Äthylalkohol nimmt, so wird die kritische Temperatur von Phenol herabgedrückt, wie aus folgenden Bestimmungen erfolgt.

Zusammensetzung der binären Lösung: Wasser + Alkohol:
11·18% Alkohol oder auf 100 Mole Wasser + Alkohol 4·6 Mole Alkohol.

Temp.	24·8°	34·4°	41·4°	46·7°	51·9°	54·2°	54·1°
% Phenol	10·0	14·4	19·6	25·4	34·9	44·5	48·2
Temp.	48·5°	41·4°	33·1°	27·2°	15°		
% Phenol	55·2	61·3	64·9	66·9	70·3		

Die Kurve, welche man hieraus erhält, ist auch in Fig. 12 angegeben; es ist Kurve A mit der kritischen Mischungstemperatur K_a bei +54·5° gelegen. Man sieht also, dass die kritische Temperatur +13·5° erniedrigt ist.

Es giebt auch noch M-Kurven, welche eine ganz andere Form als die vorigen haben. Eine solche tritt auf in dem früher[1]) behandelten Gleichgewicht: Wasser, Äthylalkohol und Bernsteinsäurenitril. In Fig. 1 sind die beiden Binodalkurven, welche in diesem System auftreten können, durch $a\,\alpha\,b$ und $a_1\,\alpha_1\,b_1$ angegeben. Man kann jetzt durch Punkt N, welcher das Bernsteinsäurenitril angiebt, zwei Tangenten bringen, von welchen die eine die Binodalkurve $a\,\alpha\,b$, die andere die Binodalkurve $a_1\,\alpha_1\,b_1$ berührt. Wir erhalten also bei dieser Temperatur zwei Punkte der M-Kurve, so dass diese entweder eine Maximal- oder eine Minimaltemperatur haben muss. In diesem Falle ist sie jedoch, wie wir sehen werden, eine Minimaltemperatur[2]). Da bei Temperaturerhöhung die beiden Binodalkurven kleiner werden und bei 31·5° $b_1\,\alpha_1\,a_1$ in einem Punkt auf Seite N—A verschwindet, bleibt oberhalb dieser Temperatur nur noch ein Punkt der M-Kurve übrig, welcher erst bei 56·5° verschwindet, wenn $a\,\alpha\,b$ sich in einen Punkt auf NW zusammenzieht. Bei Temperaturerniedrigung rücken die beiden Binodalkurven einander fortwährend näher; es ist dies also auch der Fall mit den beiden Punkten α und α_1 der F-Kurve. Denken wir uns jetzt die Temperatur so weit erniedrigt, dass die beiden Binodalkurven mit den Punkten α und α_1 zusammenfliessen, so werden in diesem Punkt die M- und F-Kurve zusammenfallen, und erhält man auf beiden Kurven die Minimaltemperatur.

---

[1]) Diese Zeitschr. 27, 95 (1898).

[2]) In einer folgenden Abhandlung werde ich auch ein Beispiel einer M-Kurve mit einer Maximaltemperatur betrachten. Sie tritt auf im System: Wasser—Phenol—Aceton.

Um die Lage der *M*-Kurve zu erhalten, nehmen wir die beiden Figg. 3 und 4 des Systems: Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril (loc. cit.). Die kritischen Temperaturen sind da durch d, d_1, d_2 .... angegeben. Man erhält also:

0	5·7	12·1	25·9	30·1	66·6	70·4	84·6	100
56°	41·5°	30·5°	12°	7·5°	8·5°	11°	21°	31·5

Die erste Reihe giebt die Zusammensetzung der binären Lösungen: Wasser + Äthylalkohol an, und zwar Mole Alkohol auf 100 Mole Wasser + Alkohol. Die zweite Reihe giebt die kritischen Temperaturen an, welche man erhält, wenn man diesen binären Lösungen Bernsteinsäurenitril hinzusetzt. Wenn die binäre Lösung Null Mole Alkohol enthält, hat man die kritische Temperatur von Wasser und Bernsteinsäurenitril allein, also 56°; enthält die binäre Lösung 100 Mole Alkohol, so ist die kritische Temperatur 31·5°, nämlich diejenige von Alkohol und Bernsteinsäurenitril allein. Mit Hilfe der vorigen Tabelle ist Figur 13

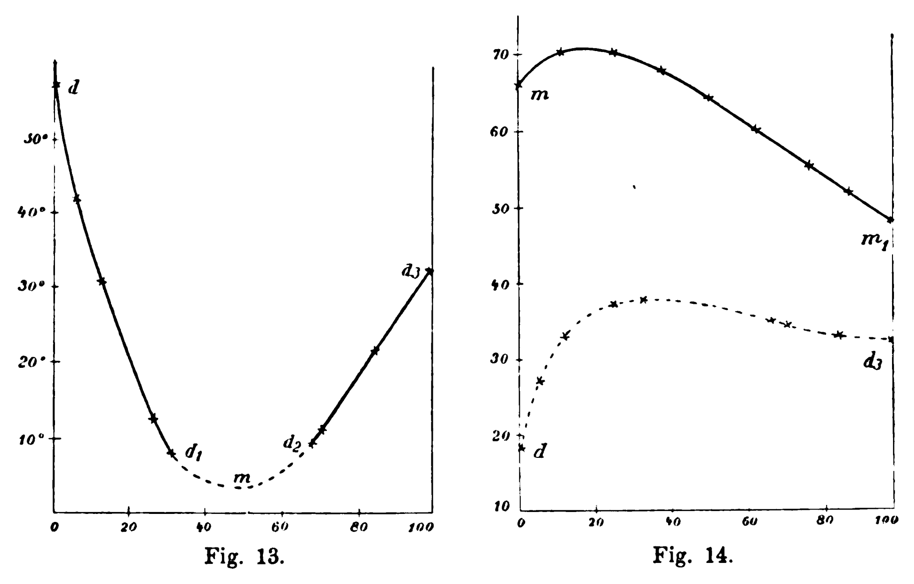


Fig. 13. Fig. 14.

gezeichnet. Der Teil d_1 und d_2 der *M*-Kurve ist punktiert, da dieser nicht bestimmt ist. Von d_1 geht sie noch bis 5·5° nach niedrigeren Temperaturen; ebenso von d_2 aus bis 4·5°; weiter giebt die *M*-Kurve durch das Auftreten fester Phasen jedoch nur noch weniger stabilere Lösungen an. Diese Lösungen habe ich öfters beobachtet, jedoch könnte ich aus diesen Bestimmungen den Lauf des labilen Teils nicht ableiten. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass wenn die beiden Teile dd_1 und $d_3 d_2$ weiter im labilen Teil fortgesetzt werden, sie in m ineinander

übergehen, so dass eine Minimaltemperatur auftritt, welche bei $\pm 3^0$ liegt. Aus der Figur sieht man leicht, dass die kritische Temperatur von Bernsteinsäurenitril mit binären Lösungen von Wasser und Alkohol abhängig ist von der Zusammensetzung dieser binären Lösung. Bei Alkoholzusatz zu der binären Lösung wird die kritische Temperatur erst erniedrigt, sie rückt weiter in den labilen Teil und erreicht da ein Minimum, kommt wieder in den stabilen Teil und wird bei weiterem Alkoholzusatz fortwährend erhöht.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass die kritische Temperatur eine Funktion der Zusammensetzung der binären Lösung ist; die Zusammensetzung der ternären Lösung ist jedoch auch als eine Funktion der Zusammensetzung der binären zu betrachten. Man sieht dieses auch leicht aus Fig. 7, da mit jedem Punkt f auf Seite PA ein Punkt K übereinstimmt; z. B. mit f_2 stimmt K_2 überein, und zu f_6 gehört K_6. Von jedem dieser Punkte ist nicht allein die Temperatur sondern auch die Zusammensetzung bestimmt, so dass die Zusammensetzung der ternären Lösung, welche zu der kritischen Temperatur gehört, eine Funktion der Zusammensetzung der binären Lösung ist.

Wir können also wieder eine M-Kurve erhalten, wenn man statt der kritischen Temperatur und Zusammensetzung der binären Lösung als Koordinaten die Zusammensetzungen der ternären und binären Lösungen nimmt. Betrachten wir jetzt die Figg. 10 und 14. In Fig. 10 ist als Abscisse die Zusammensetzung der binären Lösungen von Phenol und Anilin und als Ordinate die kritische Temperatur dieser binären Lösungen mit Wasser eingetragen; in Fig. 14 hat man auch wieder als Abscisse die Zusammensetzung der binären Lösungen, als Ordinate jedoch den Wassergehalt dieser Lösungen eingetragen. Die beiden Kurven $m\,m_1$ der Figg. 10 und 14 zusammen geben also Temperaturen und Zusammensetzungen der M-Kurven an, als Funktionen der Zusammensetzungen der binären Lösungen. Um die Zusammensetzungen der ternären Lösungen zu finden, nehmen wir wieder Fig. 6 und entnehmen dieser die Zusammensetzungen der Punkte K_1, K_2 ... K_9. Wie aus der Figur zu ersehen, ist es jedoch sehr schwierig, die Zusammensetzungen dieser Punkte genau abzuleiten, da die verschiedenen Kurven in der Nähe dieser Punkte einen fast vertikalen Verlauf haben. Die in folgender Tabelle mitgeteilten Zusammensetzungen sind also nur als angenähert zu betrachten.

0	11·58	25·4	37·3	50	62·8	76·07	87·66	100
67	70	70	68	64	60	55	52	48

Die erste Reihe giebt die Zusammensetzungen der binären Lösungen

von Anilin und Phenol in Molen Anilin auf 100 Mole Phenol + Anilin. Die zweite giebt die Prozente Wasser an, welche diese Lösungen enthalten müssen, um die kritischen Temperaturen erreichen zu können. Betrachten wir die Kurven mm_1 der beiden Figg. 10 und 14. Aus Fig. 10 folgt, dass wenn man den Anilingehalt der binären Lösung vergrössert, die kritische Temperatur fortwährend erhöht wird, nämlich von 68°—167°; aus Fig. 14 erfolgt, dass der Wassergehalt der Maximallösungen erst zu und dann abnimmt.

Eine ähnliche M-Kurve habe ich in Fig. 14 auch noch für die Lösungen von Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril gezeichnet; es ist die punktierte Kurve dd_3, welche also mit Kurve dd_3 der Fig. 10 die kritischen Temperaturen und Zusammensetzungen der Maximallösungen angiebt. Aus den Figg. 3 und 4 (diese Zeitschrift **27**, 98 u. 103) kann man folgende Tabelle ableiten:

0	5·7	12·1	25·9	30·1	66·6	70·4	84·6	100
18	27	33	37	37	35	34	33	32

Die erste Reihe giebt die Zusammensetzungen der binären Lösungen von Wasser und Alkohol in Molen Alkohol auf 100 Mole der binären Lösung; die zweite giebt die Mole Bernsteinsäurenitril an, welche 100 Mole der maximalen ternären Lösungen enthalten. Man muss sich in diesem Fall also in Fig. 14 auf der X-Axe die Zusammensetzung der binären Lösung von Wasser und Alkohol und auf der Y-Axe die Mole Bernsteinsäurenitril auf 100 Mole der ternären Lösung eingetragen denken.

(Fortsetzung folgt.)

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium, Juni 1899.

Dissociationsgleichgewicht starker Elektrolyte[1]).

Von

Hans Euler.

Über das Dissociationsgesetz starker Elektrolyte sind bis jetzt zwei wesentlich voneinander verschiedene Ansichten geäussert worden.

Nach der einen, welche besonders in neuester Zeit wiederholt geltend gemacht wurde, wird an der vollständigen Gültigkeit der Gleichung $\frac{C_I^2}{C_S} = K$ festgehalten (worin C_I = Konzentration des Anions, bezw. Kations, C_S = Konzentration der nicht dissociierten Salzmolekeln). Die Abweichungen von Ostwalds Verdünnungsgesetz sollen hiernach in der unrichtigen Berechnung der Ionenkonzentration liegen, indem $C_I = \frac{\alpha}{v}$ und, ungenauer Weise, aus den Leitfähigkeitsbestimmungen $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ gesetzt wird.

Dagegen ist, besonders von Arrhenius, behauptet worden, dass sich aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der richtige Wert der Dissociation ergiebt, das Gesetz $\frac{C_I^2}{C_S}$ aber für das Gleichgewicht zwischen Ionen und neutralen Molekülen nicht gültig ist.

Diese beiden Auffassungen sollen zunächst kurz besprochen werden.

1. Gültigkeit des Gesetzes $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$.

A. A. Noyes war der erste, welcher die Genauigkeit der Beziehung $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ anzweifelte[2]), nachdem er durch seine Versuche über Löslichkeitsbeeinflussung die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nachgewiesen zu haben glaubte. Indessen zeigte nicht nur bald darauf Arrhenius[3]), dass die aus diesen Bestimmungen erhaltenen Konstanten von der Löslichkeit des schwerer löslichen Salzes abhängig waren, und

---

[1]) Aus: Öfversigt af K. Vetensk.-Akad. Förhandlingar 1899, Nr. 2. Mitgeteilt den 8. Februar 1899.

[2]) Diese Zeitschr. 6, 241 (1890) und 9, 603 (1892).

[3]) Diese Zeitschr. 11, 319 (1893).

deshalb keineswegs eindeutige Resultate darstellten, sondern Noyes[1]) erhielt später in seiner bekannten, in Gemeinschaft mit Abbot ausgeführten Untersuchung Werte, welche mit den aus den Leitfähigkeitsbestimmungen erhaltenen Dissociationsgraden übereinstimmten, und überzeugte sich, dass das Massenwirkungsgesetz auf die Änderung des Dissociationsgrades von Salzen mit der Verdünnung nicht anwendbar ist.

In seinem Lehrbuch[2]) spricht Herr Nernst die Ansicht aus, dass das elektrische Leitvermögen kein ganz genaues Mass für den Dissociationsgrad ist, freilich ohne zu erwähnen, weshalb dann letzterer bei schwachen Elektrolyten sich richtig aus dem Quotienten $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ergiebt.

E. Cohen[3]) war zum gleichen Schluss gekommen auf Grund seiner sehr genauen Untersuchungen über die elektrolytische Dissociation von Salzen in Alkohol-Wassergemischen. Herr Cohen hatte gefunden, dass der Dissociationsgrad in wässerigen Lösungen und in Alkohol-Wassergemischen der nämliche ist. Da nun nach Versuchen von Kablukow und Zacconi ein Zusatz von Alkohol die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in wässeriger Lösung durch *HCl* bedeutend verringert, diese Geschwindigkeit aber der Anzahl freier Wasserstoffionen proportional ist, so sah Herr Cohen in letzteren Resultaten einen Beweis für den Rückgang der Dissociation der Salzsäure.

Indessen haben schon Noyes[4]) und Arrhenius[5]) hervorgehoben, dass in diesem Falle durch den Alkohol der Molekularzustand des reagierenden Zuckers geändert wird, und Cohen[6]) hat sich neuerdings auf Grund eigener entscheidender Versuche dieser Annahme angeschlossen.

Gleichzeitig äusserte sich van Laar[7]) über das Dissociationsgesetz. Die Betrachtung der Lösungs- und Dissociationswärmen führt ihn zum Ergebnis, dass Ostwalds Verdünnungsgesetz richtig sei, Rudolphis „Gesetz“ hingegen den Thatsachen nicht entspricht. Auf den merkwürdigen Erklärungsversuch der Abweichungen vom Ostwaldschen Gesetz gehe ich hier nicht ein, da derselbe, nachdem er treffend von Noyes[8]) behandelt worden war, von Herrn van Laar[9]) selbst als „weniger gelungen“ bezeichnet wird.

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 125 (1895).

[2]) Theoret. Chemie (2. Aufl.) 466.

[3]) Diese Zeitschr. **25**, 1 (1898).

[4]) Bihang till Svenska Vetensk.-Akad. Handl. (2) **24**, 2. — Diese Zeitschrift **28**, 317 (1899).

[5]) Diese Zeitschr. **26**, 699 (1898).

[6]) Diese Zeitschr. **28**, 145 (1899).

[7]) Diese Zeitschr. **25**, 79 (1898).

[8]) Diese Zeitschr. **26**, 699 (1898).

[9]) Diese Zeitschr. **27**, 337 (1898).

Endlich ist noch die Bemerkung zu erwähnen, welche Herr H. Jahn[1]) in allerletzter Zeit zu der Abhandlung des Herrn Hoffmeister gemacht hat.

Hier heisst es:

„Nach dem Gesetz von Kohlrausch ist das molekulare Leitvermögen eines binären Elektrolyten gegeben durch die Formel:

$$\lambda_v = \alpha(u + v),$$

wenn α den Dissociationsgrad, u und v die der Verdünnung V entsprechenden Beweglichkeiten der Ionen bezeichnen. Hier ist festzuhalten, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Druck nicht allein α, sondern auch u und v Funktionen von V sind. Für unendlich grosse Verdünnung, wo $\alpha = 1$ ist, wird:

$$\lambda_\infty = u_\infty + v_\infty.$$

„Es will mir nun scheinen, dass wir durchaus nicht berechtigt sind, für alle Konzentrationen

$$u + v = u_\infty + v_\infty \text{ und damit } \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

zu setzen. Das kann nur zulässig sein, wenn sich die Ionen innerhalb der zu betrachtenden Lösung in so grosser Entfernung voneinander befinden, dass sie nicht mehr im stande sind, durch ihre elektrostatischen Ladungen störend aufeinander zu wirken. Der Quotient:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

kann also nur für extrem verdünnte Lösungen der Ionen als ein Mass für den Dissociationszustand des gelösten Elektrolyten acceptiert werden, d. h. für mässig verdünnte Lösungen sehr schwach dissociierter Elektrolyte oder sehr verdünnte Lösungen stark dissociierter Elektrolyte, in denen dieselben dem vollständigen Zerfall in ihre Ionen schon sehr nahe sind.

Dadurch erklärt sich auch die Thatsache, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in seiner gewöhnlichen Form:

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{V\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)} = \text{konst.}$$

nur für schwach dissociierte Elektrolyte experimentell prüfbar ist".

Hiergegen möchte ich mir erlauben, folgende Bedenken zu äussern:

---

[1]) Diese Zeitschr. 17, 355 (1898).

Eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit mit der Konzentration kann wohl nur eintreten, wenn

entweder die Zähigkeit des Mediums vom Salzgehalt abhängig ist, oder die sich reibende Oberfläche der Ionen sich ändert, etwa durch Änderung der Konstitution derselben.

Nun ist gewiss, dass für konzentriertere Lösungen ($v = 1, 2, 4$) die Werte des Leitvermögens wegen der variabeln Zähigkeit der Lösungen bei Berechnung des Dissociationsgrades korrigiert werden müssen, worauf schon Arrhenius[1]) hingewiesen hat. Abegg[2]) ist dieser Frage experimentell nähergetreten. „Um den Einfluss zu zeigen, welchen die Anwendung der Zahl der relativen Diffusionsgeschwindigkeit auf die Korrektion des aus der elektrischen Leifähigkeit berechneten Dissociationsgrades ausübt", giebt er folgende kleine Tabelle, die neben der Formel der $^1/_1$-norm. Salzlösung unter „unkorr." die aus Kohlrauschs Zahlen (Wied. Ann. **26**, 195) direkt berechneten unter „korr." die mit obiger Korrektion versehenen Dissociationsgrade in Prozenten enthält:

$^1/_1$-norm.	unkorr.	korr.
KCl	76·7	78·5
$NaCl$	67·5	71·2
$LiCl$	62·7	69·0
KNO_3	62·3	61·3
$NaNO_3$	63·3	66·7

Diese, wie man sieht, für $^1/_1$-norm. Lösung nicht unbeträchtliche Korrektion wird indessen schon bei $^1/_5$-norm. Lösungen verschwindend klein. Prüft man also das Verdünnungsgesetz, wie es zweifellos am vorteilhaftesten ist, im Gebiet der mässig verdünnten Lösungen ($v = 5$ bis $v = 100$, wo die gefundenen Werte am sichersten und frei von sekundären Einflüssen sind), so kann eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit sich kaum bemerkbar machen.

Die innere Reibung einer $^1/_5$-norm. $NaCl$-Lösung ist 1·016 bei einer Temperatur von 17·6°. Ein Bild von der Grösse der Abweichung von Ostwalds Gesetz erhält man durch folgende kleine Rechnung:

Die Konstante nach Ostwald, berechnet aus 0·01-norm. $NaCl$-Lösung ist 0·1396. Benutzt man diese Zahl zur Ermittelung des Dissociationsgrades nach dem Massenwirkungsgesetz für die 0·1-norm. Lösung, so erhält man $\alpha = 0{\cdot}67$ anstatt $\alpha = 0{\cdot}84$.

Schliesst man sich der Ansicht an, dass die Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels verbunden sind, so könnte man bei höheren Kon-

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 51 (1892).

[2]) Bihang till Sv. Vet.-Akad. Handl. (1) **18**, 8. — Diese Ztschr. **11**, 248 (1893).

zentrationen an eine mit der Verdünnung fortschreitende Hydratation der Ionen denken nach der Gleichung:

$$P_I^2 = KP_S \cdot P^{m}_{(H_2O)_n},$$

und auch den verschiedenen Hydraten verschiedene Beweglichkeiten zuschreiben. Hält man sich indessen an die oben bezeichneten Verdünnungsgrade, so fällt auch diese Hypothese fort, da die aktive Masse des Wassers in diesen Konzentrationen fast völlig konstant ist. (Proportional mit dem Dampfdruck.)

Was den l. c. erwähnten Einfluss der elektrostatischen Ladungen betrifft, so ist ja allerdings sehr wahrscheinlich, dass die Elektrostriktion die Beweglichkeit der Ionen beeinflusst; indessen dürften hierfür die Druckkräfte in unmittelbarster Nähe der Ionenmasse massgebend sein (abgesehen von der Änderung der inneren Reibung der Lösung).

Diese Druckkräfte, welche auf den Wassermantel eines Ions wirken, sind ausserordentlich gross zu schätzen; wie bei mässigen Verdünnungen, also relativ grossem Abstand der Molekeln, noch der verhältnismässig sehr schwache Einfluss der Elektrostriktion von seiten der Nachbarionen in Betracht kommen kann, ist nicht leicht einzusehen; in welcher Weise die Wirkung der Elektrostriktion also von der Konzentration abhängen kann, darüber müssen erst die in Aussicht gestellten folgenden Mitteilungen Aufschluss geben.

2. Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes.

Das Massenwirkungsgesetz gehört unbestreitbar — besonders in Form, in welcher es von van't Hoff[1]) ursprünglich abgeleitet wurde, und welche nun Arrhenius[2]) wieder eingeführt hat:

$$P_a^{m_a} . P_b^{m_b} . P_d^{m_d} = P_c^{m_c} . P_f^{m_f} . P_g^{m_g} \dots . K,$$

(P_a, P_b ... osmotische Partialdrucke) — zu denjenigen reichlich experimentell bewiesenen und theoretisch wohl begründeten Sätzen, welche unter die Grundgesetze der Chemie gerechnet werden müssen. Dass die osmotischen Drucke der Ionen und der neutralen Salzmoleküle das Dissociationsgleichgewicht bedingen, dürfte hiernach kaum zweifelhaft sein; ebensowenig, dass den gefundenen empirischen Annäherungsformeln für dasselbe eine einfache Bedeutung nicht zukommt.

Die zu lösende Aufgabe lautet also:

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 500 (1887).

[2]) Diese Zeitschr. **28**, 317 (1899).

Welche bis jetzt nicht in Betracht gezogenen Kräfte superponieren sich über das Massenwirkungsgesetz?

Als wesentliche Voraussetzung betrachte ich die genaue Feststellung der

Empirischen Dissociationsformeln.

Bekanntlich hat van't Hoff[1]) die Formel von Rudolphi[2]):

$$K = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{v}}$$

rationeller gestaltet durch Abänderung in

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{v}} = K = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 v} = \frac{C_I^3}{C_S^2}.$$

Die Konstanten stimmen annähernd.

Bald darauf hat L. Storch[3]) sich dadurch ein Verdienst erworben, dass er für die einzelnen Elektrolyte genau stimmende Dissociationsgleichungen empirisch aufstellte, d. h. diejenigen Exponenten suchte, mit welchen die Ionenprodukte scheinbar in das Massenwirkungsgesetz eingehen.

Storch hat, um das Gültigkeitsgebiet auszudehnen, den Endwert der Leitfähigkeit als dritte Konstante berechnet. Da es mir nicht auf die Aufstellung möglichst umfangreicher Interpolationsformeln ankam, sondern darauf, die Abweichungen vom Ostwaldschen Gesetz im Gebiet mässiger Verdünnungen möglichst genau zu ermitteln, so habe ich die Exponenten für eine grössere Anzahl binärer Elektrolyte unter Benutzung von Kohlrauschs neuen Angaben[4]) berechnet, indem ich $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{10000}}$ annahm.

Mit der Methode der kleinsten Quadrate wurden folgende Werte für die Exponenten und Konstanten gefunden (berechnet zwischen $v = 5$ und $v = 100$).

Auf den Zusammenhang zwischen den Exponenten und der durch die Elektrolyte hervorgerufenen Kontraktion wird an einer anderen Stelle eingegangen. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass Säuren und

---

[1]) Diese Zeitschr. 18, 300 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. 17, 385 (1895).
[3]) Diese Zeitschr. 19, 13 (1896).
[4]) Wied. Ann. 64, 417.

Tabelle 1.

Elektrolyt	Konstante	Exponent	Elektrolyt	Konstante	Exponent
KCl	2·360	1·418	$KClO_3$	1·298	1·522
$NaCl$	1·760	1·449	$KC_2H_3O_2$	0·927	1·645
$LiCl$	1·428	1·472	$NaC_2H_3O_2$ Kohlrausch[1])	1·198	1·460
NH_4Cl	1·993	1·459	$NaC_2H_3O_2$ Euler[1])	1·110	1·513
KJ	2·513	1·434	KOH	2·640	1·566
KNO_3	1·326	1·555	$NaOH$	2·225	1·517
$NaNO_3$	1·666	1·472	HCl	3·494	1·589
$AgNO_3$	2·205	1·573	HNO_3	2·077	1·740

Basen die geringsten Abweichungen vom Ostwaldschen Gesetz zeigen, dass also die Exponenten der Wasserstoff- und Hydroxylionen der Zahl 1 am nächsten kommen.

In Betreff der Natur der sich neben dem Massenwirkungsgesetz geltend machenden Kräfte wurde zuerst die Möglichkeit erwogen, dass bei der Anwesenheit grösserer Mengen von Ionen die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Konzentration und osmotischem Druck besonders stark seien. Bereits im Herbst 1897 versuchte ich, nachdem mich Herr Prof. Arrhenius darauf aufmerksam gemacht hatte, dass in das Massenwirkungsgesetz die osmotischen Drucke statt der Konzentrationen einzusetzen seien, ob nicht $\frac{P_I^2}{P_S}$ eine von der Verdünnung unabhängige Konstante ergebe. Ich vermutete, dass die Ionen den osmotischen Druck des nicht dissociierten Salzes erhöhen; die Rechnungen führte ich auf folgende Weise aus: Aus den Gefrierpunktsbestimmungen von Loomis[2]) entnahm ich die Summe der osmotischen Drucke der dissociierten und nicht dissociierten Molekeln; die Konzentration der Ionen berechnete ich aus den für die gleiche Verdünnung ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen und die ihrem osmotischen Druck entsprechende Erniedrigung mit Anwendung der Konstanten 1·86. Dieser Wert von dem obigen subtrahiert ergab P_S. Diese Berechnungen führten indessen zu keinem befriedigenden Resultat, und ausserdem war für grössere Verdünnungen eine starke Abweichung vom Daltonschen Gesetz in Lösungen nicht wahrscheinlich.

[1]) Ich habe die Werte der Leitfähigkeit des Natriumacetats in den Verdünnungen $v = 4, 10, 20, 50$ und 100 nochmals bestimmt und etwas höhere Werte erhalten als F. Kohlrausch. Indessen unterscheiden sich die nach den beiden Messungen erhaltenen Exponenten und Konstanten nicht erheblich voneinander.

[2]) Wied. Ann. 51, 500 (1894).

Vor kurzer Zeit habe ich die Ansicht ausgesprochen[1]), dass es die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, welche die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz herbeiführt. Auf Grund der Dielektrizitätskonstanten von Salzlösungen glaubte ich annehmen zu können, dass die Ionen durch Vermittelung des Wassers den Dissociationsgrad des Salzes vergrössern. Bestand diese spezifische sekundäre Ionenwirkung in einer Veränderung der Konstitution des Lösungsmittels, so musste dieselbe nach der a. a. O. gegebenen Entwickelung mit steigender Temperatur zurückgehen. Mit anderen Worten, es musste bei höherer Temperatur eine Annäherung an das Ostwaldsche Gesetz erreicht werden, bezw. der Exponent der Storchschen Formel sich der Zahl 2 nähern. Über die in erwähnter Abhandlung in Aussicht gestellten Versuche soll in folgendem kurz berichtet werden.

Versuche.

Da die Methode der Leitfähigkeitsbestimmungen nach Kohlrauschs Methode nicht nur aufs genaueste ausgearbeitet, sondern in neuester Zeit auch zusammenfassend beschrieben worden ist[2]), so kann ich mich begnügen zu sagen, dass streng nach den im erwähnten Buch gegebenen Vorschriften gearbeitet wurde, um eine möglichst grosse Genauigkeit zu erzielen.

Alle Widerstandsbestimmungen wurden dreimal vollkommen unabhängig ausgeführt, und zwar in zwei Gefässen verschiedener Kapazität (mit Ausnahme der 0·0001-norm. Lösungen, für welche nur ein geeignetes Gefäss vorhanden war).

Die Widerstandsgefässe[3]) waren aus Jenaer Glas gefertigt, mit gut eingeschliffenen Glasstopfen versehen und wurden vor Gebrauch sorgfältigst ausgedampft. Sie standen in einem Paraffinbad, das sich wiederum in einem Thermostaten Ostwaldscher Konstruktion, bezw. in Schnee befand.

Die Kapazitäten der Widerstandsgefässe waren so gewählt, dass die Widerstände der Lösung in denselben zwischen 200 und 800 Ohm betrugen. Die Bestimmung der Kapazitäten geschah mit $^1/_{10}$-, bezw. $^1/_{100}$-norm. *KCl*-Lösung bei 18°. Das zur Herstellung der untersuchten Kaliumchlorid- und Silbernitratlösung erforderliche Wasser war von

[1]) Öfversigt af Svenska Vet. Akad. Förhandlingar **9**, 689 (1898); diese Zeitschrift **28**, 619 (1899).

[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

[3]) Konstruktion: Siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte Seite 15, Fig. 4 und Seite 16, Fig. 9.

Kohlensäure befreit und sodann aus einer Platinretorte destilliert worden, für deren Überlassung ich Herrn Prof. O. Pettersson zu Dank verpflichtet bin.

Die mitgeteilten Zahlen können für 18° und 0° auf $^1/_4$ % garantiert werden. Für die Bestimmungen bei 70·5° können die Fehler etwas grösser sein, $^1/_2$ % aber nicht übersteigen. Auf die Genauigkeit der absoluten Temperaturbestimmung wurde kein besonderer Wert gelegt, indessen besonders darauf geachtet, dass alle Bestimmungen bei genau derselben Temperatur ausgeführt wurden. Dies kontrollierte ich dadurch, dass ich für je zwei Gefässe, die sich zugleich im Bad befanden, mit der Brücke das Verhältnis der Widerstände mass.

Ich gebe in folgendem die erhaltenen Zahlen und verzeichne unter $1000\,\eta$ die Anzahl g-Moleküle im Liter, unter Λ das molekulare Leitvermögen, unter „Konstante" die mit dem angegebenen Exponenten berechnete Konstante. Der Exponent ist mit der Methode der kleinsten Quadrate gefunden worden.

Tabelle 2.

KCl 0°.

$1000\,\eta$	Λ	Konstante
0·0001	82·1	} 2·546
0·005	79·1	
0·01	77·8	2·364
0·02	76·3	2·394
0·1	71·7	2·393
0·2	68·9	2·406

Exponent: 1·434.

Tabelle 3.

KCl 70·5°.

$1000\,\eta$	Λ	Konstante
0·0001	309	—
0·005	—	—
0·01	281	1·939
0·02	272·3	1·805
0·1	252·9	1·877
0·2	243·4	1·943

Exponent: 1·35.

Nach Tabelle 1 beträgt bei 18° nach Kohlrauschs Ziffern der Exponent 1·418.

Tabelle 4.

$AgNO_3$ 18°.

$1000\,\eta$	Λ	Konstante
0·0001	115·9	—
0·005	111·4	—
0·01	108·9	1·088
0·02	105·7	1·058
0·05	100·4	1·082
0·1	95·0	1·080
0·2	88·2	1·097

Exponent: 1·57.

Tabelle 5.

$AgNO_3$ 70·5°.

$1000\,\eta$	Λ	Konstante
0·0001	274·0	—
0·005	255·7	(1·009)
0·01	249·4	1·009
0·02	241·2	1·008
0·05	229·3	1·076
0·1	313·65	1·007
0·2	198·1	1·007

Exponent: 1·5.

Aus vorstehenden Ziffern ergiebt sich das Resultat, dass sich der Exponent wenig mit der Temperatur ändert und sogar bei den untersuchten Salzen mit steigender Temperatur etwas fällt. Hier-

aus kann mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass durch Änderung der Polymerisation des Lösungsmittels die Abweichung vom Ostwaldschen Gesetz nicht verursacht wird. Das Gleiche geht aus den interessanten Daten von Herrn Cohen[1]) hervor; derselbe findet für stark dissociierte Elektrolyte das Gesetz:

„In verdünnten alkoholisch-wässerigen Lösungen ist der Einfluss des Alkoholgehaltes auf die molekulare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration.“

Dieser Satz wurde bis zu 60 Volumprozenten bestätigt gefunden. Es geht daraus hervor, dass auch die Exponenten unabhängig vom Alkoholzusatz sind.

Nun könnte angenommen werden, dass die Ionen durch ihre elektrostatischen Ladungen direkt aufeinander einwirken. Diese Wirkung scheint sich auch in der durch alle Ionen hervorgerufenen Kontraktion zu äussern, gegen welche beim Verdünnen Arbeit geleistet werden muss. Hierdurch könnte die Abweichung vom Ostwaldschen Gesetz erklärt werden.

Der osmotische Druck der Ionen würde hiernach mit steigendem Salzgehalt mehr und mehr unter denjenigen sinken, welcher der Konzentration dieser Moleküle entspricht. Ist infolgedessen das dem Massenwirkungsgesetz entsprechende Dissociationsgleichgewicht

$$\frac{P_I^2}{P_S} = K$$

eingetreten, so würden sich, wie das Experiment ergiebt, mehr Ionen in der Lösung befinden, als das Ostwaldsche Gesetz verlangt, in welchem Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration vorausgesetzt ist, was gerade bei Gegenwart von Ionen am wenigsten zulässig sein dürfte.

Indessen müsste in diesem Falle das Verdünnungsgesetz die Form annehmen:

$$\frac{C_I^2(1 - a \, . \, f(C_I))}{C_S} = K.$$

Ein derartiger Ausdruck stellt aber die Versuchsdaten nicht dar.

Deswegen scheint mir, wie schon früher erwähnt[2]), die Annahme der Änderung der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels durch den Salzgehalt die wahrscheinlichste Deutung der besprochenen Abweichungen zu sein.

[1]) loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. 28, 619 (1899).

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, Juni 1899.

Ueber die Hydrolyse des Chlors.

Von

A. A. Jakowkin.

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Geschichtliches.

Die Frage, in welchem Zustande sich das Chlor in wässeriger Lösung befindet, beschäftigt die Chemiker schon mehr als ein halbes Jahrhundert. Einige Thatsachen weisen darauf hin, dass eine wässerige Chlorlösung sich wesentlich von den Lösungen anderer Gase in Wasser unterscheidet, und dass das Chlor unter Einfluss des Wassers eine gewisse Veränderung erleidet. Die saure Reaktion verdünnter wässeriger Chlorlösungen, die Ähnlichkeit des Geruchs solcher Lösungen mit demjenigen von unterchloriger Säure und ähnliche Beobachtungen lassen vermuten, dass das Chlor unter Einfluss des Wassers sich in Salzsäure und unterchlorige Säure umwandelt:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$

Die Mehrzahl der bis jetzt bekannten Thatsachen deuten darauf hin, dass eine derartige Umwandlung des Chlors sich hauptsächlich unter Einfluss von Licht vollzieht.

Schönbein[1]) hatte zuerst beobachtet, dass eine insolierte Chlorlösung Manganoxydulsalze zu Manganhyperoxyd oxydiere. Dieselbe Reaktion beobachtete auch Millon (dem Anscheine nach unabhängig von Schönbein) bei Manganchlorid und Bleichlorid[2]), wobei die Bildung höherer Oxyde nur in Gegenwart von vorläufig belichtetem Chlorwasser stattfand, während eine frisch bereitete Chlorlösung auf die Salze von Mangan und Blei ohne Einwirkung war. Da nun nach den Angaben von Balard[3]), welche in letzter Zeit von E. und B. Klimenko[4]) bestätigt sind, unterchlorige Säure Kobaltchlorid zu Oxyd und Manganchlorid zu Hyperoxyd oxydiert, führen die Beobachtungen

---

[1]) Pogg. Ann. 72, 450.

[2]) Compt. rend. 28, 42 (1849).

[3]) Ann. chim. phys. (2) 57, 225.

[4]) Journal der russ. physik.-chem. Ges. 27, 182.

von Schönbein und Millon zu dem sehr wahrscheinlichen Schlusse, dass das Chlor unter Einfluss des Lichtes sich in Salzsäure und unterchlorige Säure umwandelt. Popper[1]) hat gezeigt, dass die Einwirkung von Licht auf Chlorwasser nicht nur durch die Ausscheidung von Sauerstoff, sondern auch durch die Bildung von Chlorsäure begleitet wird, deren Verhältnis zu dem sich bildenden Sauerstoff konstant und von der Intensität der Lichtstrahlen unabhängig ist. Popper giebt für die Einwirkung von Licht auf Chlorwasser folgende Gleichung:

$$5Cl_2 + 5H_2O = ClO_3H + 9HCl + O_2.$$

Nach der Meinung von Pebal[2]), welcher die Versuche von Popper bespricht, ist die Chlorsäure, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein sekundäres Reaktionsprodukt: ursprünglich bildet das Chlor mit Wasser Salzsäure und unterchlorige Säure, und letztere zerfällt unter Einfluss von Licht in Chlorsäure und Salzsäure:

$$5Cl_2 + 5H_2O = 5HCl + 5HClO$$
$$5HClO = HClO_3 + 4HCl + O_2.$$

Begründet wird diese Auffassung durch die bekannte Thatsache der Umwandlung von unterchloriger Säure bei Belichtung oder beim Erwärmen in Chlorsäure und Salzsäure — was durch die Untersuchungen von Balard[3]), Gay-Lassac[4]), Williamson[5]), Pedler[6]), Klimenko[7]) u. a. festgestellt ist.

In gleicher Zeit mit den Untersuchungen über die Zersetzung des Chlorwassers durch Licht wurden auch Versuche gemacht, um zu entscheiden, ob nicht die Hydrolyse des Chlors auch bei Abschluss von Licht stattfindet. Wolters[8]) hatte eine Reaktion gegeben zur Unterscheidung von unterchloriger Säure vom Chlor: beim Durchschütteln von Quecksilber mit einer Chlorlösung sollte sich Kalomel bilden, mit einer Lösung von unterchloriger Säure — Quecksilberoxychlorid. Wenn wir also ein Gemisch von Chlor und unterchloriger Säure haben, müssen sich beim Durchschütteln mit Quecksilber $HgCl$ und $Hg(OH)Cl$ bilden; ersteres ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, letzteres löst sich unter Bildung von $HgCl_2$. Göpner[9]) bemerkte, dass das Chlorhydrat (unmittelbar durch Sättigen von Wasser mit Chlor bereitetes, so auch

---

[1]) Lieb. Ann. **227**, 161; **231**, 137.
[2]) Lieb. Ann. **231**, 144. [3]) Lieb. Ann. **14**, 167. 298.
[4]) Lieb. Ann. **43**, 153. [5]) Lieb. Ann. **54**, 133.
[6]) Journ. chem. Soc. **57**, 613.
[7]) Journal der russ. physik.-chem. Ges. **30**, 9.
[8]) Journal f. prakt. Chemie (2) **7**, 468.
[9]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 287 (1875).

durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff in der Kälte auf eine Lösung von unterchloriger Säure dargestelltes) mit Quecksilber anfänglich Quecksilberchlorid bildet, welches nur beim weiteren Durchschütteln mit metallischem Quecksilber sich in Kalomel umwandelt, und schloss daraus, dass das krystallinische Chlorhydrat die Zusammensetzung $ClH.ClOH.9H_2O$ haben müsse. Nach seiner Meinung giebt unterchlorige Säure mit Quecksilber zuerst das Oxychlorid, welches mit Salzsäure weiter Sublimat bildet. H. Schiff[1]) hielt diese Beweisführung für mangelhaft, da in Gegenwart von überschüssigem Chlor, das im Hydrat, unabhängig von dessen Zersetzung in Salzsäure und unterchlorige Säure, enthalten ist, Quecksilber Sublimat bilden kann, das beim Behandeln mit überschüssigem Quecksilber sich in Kalomel umwandeln wird[2]). Nach Schiff sprechen gegen die Ansicht Göpners über die Konstitution des Chlorhydrats folgende Thatsachen: 1. das Chlorhydrat zeigt keine Neigung zu explodieren oder auch nur zu verpuffen, wenn es in Schwefelsäure, selbst in erwärmte, geworfen wird; 2. weder Salzsäure, noch unterchlorige Säure, einzeln genommen, geben krystallinische Hydrate unter den Bedingungen, bei denen Chlor mit Leichtigkeit das Hydrat bildet, und 3. das Chlorhydrat wirkt auf organische Substanzen ganz ebenso, wie gasförmiges Chlor, ein; — weshalb auch die Frage über die Konstitution des Chlorhydrats durch die Versuche von Göpner in keinem Falle entschieden wird.

Für uns ist die Entscheidung der Frage über den Zustand des Chlors in Lösung wichtiger und zugänglicher. Meiner Meinung nach werden wir, von rein chemischen Methoden ausgehend, kaum im stande sein, zu entscheiden, ob das Chlor in wässeriger Lösung als solches vorhanden oder in Salzsäure und unterchlorige Säure (wenn auch zum Teil) dissociiert ist.

Göpner hat den Vorschlag gemacht, zu versuchen, ob nicht einzelne organische Substanzen mit Chlorwasser oder Chlorhydrat unterchlorige Säuren addieren — was aber kaum möglich erscheint, da einerseits die Hydrolyse des Chlors eine umkehrbare Reaktion ist, andererseits aber die Reaktionsfähigkeit des undissociierten Chlors in den meisten Fällen diejenige der unterchlorigen Säure bei weitem übertrifft.

Meine Versuche zeigen, dass einige Reaktionen, die als Beweis der Hydrolyse des Chlors im Licht angeführt werden, auch einer bei völligem Abschluss des Lichts bereiteten Chlorlösung eigen sind: 1. eine verdünnte Chlorlösung hat unzweifelhaft eine saure Reaktion und ent-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 419 (1875). [2]) Kopfer, Lieb. Ann. **177**, **314**.

färbt längere Zeit nicht das Lackmuspapier; dieselbe Lösung, mit neutralen KJ- und $Na_2S_2O_3$-Lösungen behandelt, hat eine neutrale Reaktion. Diese sehr einfache Reaktion kann schon als Andeutung (nicht als strenger Beweis) der Hydrolyse dienen; 2. mit Manganchlorid bildet eine Chlorlösung selbst im Dunkeln braunes Manganhyperoxyd. Auch diese Reaktion kann übrigens nicht als streng beweisend angesehen werden, da Mangandioxyd als Zersetzungsprodukt des Mangantetrachlorids $MnCl_4$, welches einigermassen den Charakter eines Chloranhydrids hat, auftreten kann:

$$MnCl_2 + Cl_2 = MnCl_4;\ MnCl_4 + 2H_2O = MnO_2 + 4HCl.$$

Haber und Grünberg[1]) haben ebenfalls beobachtet, dass das Manganchlorid mit reinem Chlor wie im Licht, so auch im Dunkeln Mangandioxyd bildet. Was die Reaktion von Wolters betrifft, so bildet, nach ihren Versuchen, reines Chlor, das keine überschüssige unterchlorige Säure enthält, kein Quecksilberoxychlorid. Ich konnte mit Quecksilber ebenfalls keine ganz deutliche Reaktion auf unterchlorige Säure beobachten. Es ist deshalb ganz unerklärlich, auf welche Weise Pedler (l. c.) durch diese Reaktion die Anwesenheit von $HClO$ in einer Chlorlösung, welche (nach der Belichtung) überschüssige Salzsäure enthielt, konstatiert hatte. Aber auch das Ausbleiben der Bildung von Oxychlorid kann unter diesen Bedingungen selbstverständlich nicht als Beweis gegen die Hydrolyse des Chlors dienen. In der That, wenn wir in der Lösung drei im Gleichgewicht befindliche Körper — Cl_2, HCl und $HClO$ — haben, wird auf das Queksilber vorwiegend Chlor, unter Bildung von Kalomel, einwirken. Sowie sich dabei die Menge des unhydrolysierten Chlors verringert, wird sich eine neue Quantität aus Salzsäure und unterchloriger Säure bilden u. s. w. Diese Reaktion wird so lange fortdauern, bis alle Produkte des Gleichgewichts Kalomel bilden; wenn sich unter diesen Bedingungen Quecksilberoxychlorid auch bilden kann, muss seine Menge sehr gering sein, was ich auch wiederholt beobachtet habe.

Am meisten beweisend für die Hydrolyse des Chlors sind die physiko-chemischen Methoden. Roscoe[2]) hat im Jahre 1855 beobachtet, dass die Absorption von Chlor durch Wasser von dem Gesetze von Henry abweicht, dass nämlich bei der Verdünnung des Chlors in seiner gasförmigen Phase durch irgend ein indifferentes Gas (Wasserstoff oder Kohlensäure) sein Absorptionskoëffizient sich vergrössert. Meine Ver-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, **214** (1898).

[2]) Lieb. Ann. **95**, 357.



suche[1]) über die Verteilung des Chlors zwischen Wasser und Kohlenstofftetrachlorid bestätigten vollkommen diese Beobachtung von Roscoe. Nachdem ich mich vorläufig überzeugt hatte, dass Chlor in CCl_4 in weiten Grenzen der Konzentration ein normales und unveränderliches Molekulargewicht hat, beobachtete ich, dass in dem Masse, als die Konzentration des Chlors sich verringert, das Wasser immer weniger Chlor an Kohlenstofftetrachlorid abgiebt, so dass aus sehr schwachen Chlorlösungen Kohlenstofftetrachlorid beinahe kein Chlor entzieht. Genau dieselben Erscheinungen müssen auch im Falle der Hydrolyse in HCl und $HClO$ stattfinden, denn Chlorwasserstoff kann aus schwachen Lösungen weder in die gasförmige Phase, noch in das Kohlenstofftetrachlorid übergehen, und unterchlorige Säure ist sehr wenig flüchtig und im Kohlenstofftetrachlorid ebenfalls sehr wenig löslich.

Dessenungeachtet zieht Roscoe aus seinen Versuchen den einfachen und höchst natürlichen Schluss über die Hydrolyse des Chlors nicht, da es ihm nicht gelungen ist, auf experimentellem Wege Chlor in Salzsäure und unterchlorige Säure zu zerlegen. Indem er nämlich durch eine gesättigte Chlorlösung während 3 Stunden Kohlensäure (vermutlich bei gewöhnlicher Temperatur) leitete, hoffte er, dass die unterchlorige Säure, als einigermassen flüchtig, sich mit dem Gasstrome in grösserer Menge als Salzsäure verflüchtigen würde; die flüchtigen Produkte werden in einer zweiten Flasche mit Wasser aufgefangen, in welcher er neben überschüssigem Chlor auch unterchlorige Säure zu finden hoffte. Zu diesem Zwecke wurden aus beiden Flaschen Proben genommen und in gleichen Volumen Flüssigkeit das Chlor massanalytisch und gewichtsanalytisch (als $AgCl$) bestimmt. Im Falle einer Hydrolyse des Chlors und Verflüchtigung von $HClO$ musste augenscheinlich in der ersten Flasche weniger Chlor bei der Titration, in der zweiten weniger Chlor als $AgCl$ gefunden werden. Nach beiden Methoden aber wurden annähernd gleiche Mengen Chlor gefunden.

Ich wiederholte die Versuche zur Trennung der unterchlorigen Säure von Salzsäure unter den von Roscoe angegebenen Bedingungen, benutzte dabei zur Konstatierung der unterchlorigen Säure empfindlichere Reaktionen, erhielt aber in der zweiten Flasche nur Spuren unterchloriger Säure. Augenscheinlich (kann man jetzt sagen) ist die unterchlorige Säure bei Zimmertemperatur so wenig im Vergleiche mit Chlor flüchtig, dass es unmöglich ist, ihre Anwesenheit in der Vorlage zu konstatieren.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 518 (1897).

Um den möglichen Einwand, dass die unterchlorige Säure nicht flüchtig ist, zu widerlegen, hatte Roscoe folgenden Kontrollversuch angestellt: chlorsaures Kalium wurde mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, die Zersetzungsprodukte in Wasser aufgefangen und durch die wässerige Lösung ein Kohlensäurestrom geleitet. In der wässerigen Lösung wurde von Zeit zu Zeit der Chlorgehalt durch Titrieren bestimmt; vor dem Einleiten von Kohlensäure wurden 50·3 Bürettenteilungen verbraucht, nach 15 Minuten 24 Teilungen, nach 45 Minuten nur 3·7 Teilungen. Es ist klar, dass diese Versuche die Flüchtigkeit der Zersetzungsprodukte von chlorsaurem Kalium beweisen, nicht aber die Flüchtigkeit der unterchlorigen Säure. Es war schon zu jener Zeit bekannt, dass chlorsaures Kaliim mit Schwefelsäure Chlorsäure, Sauerstoff, Chlor und Chlordioxyd bildet, und letzteres mit Wasser noch andere Zersetzungsprodukte giebt, dass aber dabei keine unterchlorige Säure entsteht[1]). Wässerige Unterchlorigsäurelösung, welche keine gelösten Salze enthielt, war schon im Jahre 1843 bekannt[2]), gemischt mit anderen Salzen schon 1834[3]). Es ist deshalb ganz unerklärlich, aus welchem Grunde Roscoe zu seinen Kontrollversuchen nicht eine Lösung von unterchloriger Säure benutzte, sondern ein Gemisch verschiedener Produkte, das aber unterchlorige Säure eben nicht enthielt.

Auf Grund dieser Versuche, welche natürlich bei weitem nicht überzeugend sind, erklärt Roscoe die Abweichungen des Chlors vom Gesetz von Henry durch eine besondere Anziehung zwischen den Molekülen von Chlor und Wasser, welche davon abhängt, dass die Temperatur, bei der die Absorption des Chlors beobachtet wird, nicht weit von der Temperatur liegt, bei welcher Chlorhydrat gebildet wird. Diese Erklärung, die für jene Zeit vielleicht auch genügte, wird jetzt wohl kaum jemanden befriedigen, denn 1. wissen wir, dass viele Gase, welche Hydrate bilden (*Argon*, CO_2, H_2S, N_2O u. s. w.), unter denselben Bedingungen, unter denen das Chlor bedeutende Abweichungen von dem Gesetze von Henry zeigen, demselben folgen, und 2. die Erklärung von Roscoe würde nur dann zutreffend sein, wenn das Chlor bei steigender Temperatur von diesem Gesetze immer kleinere Abweichungen zeigen würde, während thatsächlich, wie es meine Versuche zeigen, die Ursache dieser Abweichungen — die Hydrolyse — bei steigender Temperatur, nicht kleiner, sondern immer grösser wird.

---

[1]) Millon, Ann chim. phys. (3) **7**, 298.
[2]) Gay-Lussac, Lieb. Ann. **43**, 153.
[3]) Malard, Ann. chim. phys. (2) **57**, 225; Lieb. Ann. **14**, 167. 298.

II. Trennung der Produkte der Chlorhydrolyse.

Die Flüchtigkeit der unterchlorigen Säure bei höherer Temperatur aus verdünnten Lösungen und die Nichtflüchtigkeit von Salzsäure gestatteten mir, die beiden Produkte der Hydrolyse, Salzsäure und unterchlorige Säure, voneinander zu trennen. Quantitative Versuche hatten mir gezeigt, dass die Hydrolyse mit steigender Temperatur grösser wird, bei gegen 90° ein Maximum erreicht und dann scheinbar schwächer wird. Die entsprechenden Versuche wurden demnach folgendermassen angestellt. Eine Flasche aus schwarzem, vollkommen undurchsichtigem Glas, welche reines Wasser enthielt, wurde in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur bei 90—95° gehalten wurde, und ein Strom Chlor und Luft oder Kohlensäure gleichzeitig eingeleitet. Der Strom beider Gase wurde derart reguliert, dass einem Volumen Chlor annähernd 2—3 Volume Luft entsprachen[1]). Infolgedessen wurde die Konzentration der Chlorlösung stark vermindert, was seinerseits die Hydrolyse des Chlors verstärkte und die Trennung von unterchloriger Säure erleichterte.

Das Chlor wurde aus $K_2Cr_2O_7$ und konzentrierter Salzsäure dargestellt, da in diesem Falle bekanntlich vollkommen reines Chlor, ohne Beimengung von Sauerstoffverbindungen, erhalten wird[2]). Wenn man Salzsäure vom spez. Gew. 1·12 nimmt und das Gemisch schwach auf einer kleiner Bunsenbrennerflamme erhitzt, kann man einen ziemlich gleichmässigen Chlorstrom haben, der sich leicht durch Vergrössern oder Verkleinern der Flamme regulieren lässt. Das Chlor wurde in zwei Drechselschen Flaschen mit kaltem Wasser gewaschen. Kontrollversuche hatten gezeigt, dass das Chlor dabei von den aus dem Kolben mitgerissenen Salzsäuredämpfen vollkommen befreit wird. Die Quantitäten Kaliumbichromat und Salzsäure wurden so genommen, dass sie einen gleichmässigen Strom Chlor während 7—8 Stunden gaben; es genügten dazu 100 g $K_2Cr_2O_7$ und 600 ccm HCl vom spez. Gew. 1·12. Die Waschflaschen und Verbindungsröhren waren mit schwarzem Papier, das absolut kein Licht durchliess, doppelt umwickelt. Dem gewaschenen Chlor wurde mittels eines T-förmigen Glasrohres Luft beigemischt, die ebenfalls in einer Drechselschen Flasche gewaschen wurde. Die vereinigten Gase wurden endlich in die erwähnte schwarze, ungefähr 250 ccm fassende und auf 90—95° erwärmte Flasche mit reinem

[1]) Eine Trennung der Produkte der Hydrolyse wurde auch beim Einleiten von reinem Chlor beobachtet.

[2]) Roscoe, loc. cit.

Wasser durch ein bis zum Boden reichendes Glasrohr geleitet. Aus dieser Flasche ging das Gasgemisch durch ein ebenfalls vor Licht geschütztes Rohr in eine zweite, ebenfalls schwarze Flasche von etwa 250 ccm Inhalt, die mit Wasser gefüllt war und auf 5—8° abgekühlt wurde, d. h. nur so weit, dass in derselben sich kein Chlorhydrat bilden konnte. Das Verbindungsrohr fing im oberen Teile der erwärmten Flasche an und mündete am Boden der abgekühlten Flasche, aus welcher die Gase in den Abzug gelangten. Die Gummipfropfen waren vorher in Alkali ausgekocht und mit Wasser gewaschen; die Glasröhren berührten sich mit ihren Enden und wurden durch schwarze, ebenfalls sorgfältig gewaschene Gummischläuche verbunden.

Das Gasgemisch wurde während 5—7 Stunden durch die Flaschen geleitet, worauf noch während etwa einer halben Stunde reine Luft oder Kohlensäure geleitet wurde, was vollkommen genügend war, um beinahe alles Chlor aus der erwärmten Flasche zu entfernen. Bei einer derartigen Versuchsanordnung konnte man auf die gesuchte Trennung der Salzsäure von der unterchlorigen Säure rechnen: in der ersten (erwärmten) Flasche musste die Salzsäure zurückgehalten werden, in der zweiten (abgekühlten) die unterchlorige Säure.

Die Salzsäure in der ersten Flasche wurde durch Titrieren mit Alkali, nach vorherigem Zusatz von Jodkalium und Entfärben der Lösung mit unterschwefligsaurem Natrium, bestimmt und in allen Versuchen gleich 1·1—1·7 Millimole HCl gefunden.

Die unterchlorige Säure, im Gemenge mit einem bedeutenden Überschuss von Chlor, in der abgekühlten Flasche wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt. In zwei gleichen Teilen der Lösung bestimmte ich z. B. das Chlor gewichtsanalytisch (als $AgCl$) und durch Titrieren mittels $Na_2S_2O_3$, wobei die erstere Methode in allen Fällen einen kleineren Chlorgehalt gab, als die zweite, was unzweifelhaft die Anwesenheit von $HClO$ beweist. In einem Versuche wurden auf diese Weise 0·95 Millimole $HClO$, in einem zweiten 1·4 Millimole $HClO$ gefunden.

Die zweite Methode zur Ermittelung von unterchloriger Säure bestand in Folgendem: die Lösung von Chlor und unterchloriger Säure wurde in eine schwache, neutrale Jodkaliumlösung gegossen, die ausgeschiedene Jodmenge mit $Na_2S_2O_3$ titriert, nach dem Entfärben die starke überschüssige Salzsäure zugefügt und das ausgeschiedene Jod nochmals mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Der Gehalt an unterchloriger Säure wurde nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$7KJ + 6HClO = KJO_3 + 6KJ + 3J_2 + 3H_2O,$$
$$KJO_3 + 6HJ = 3J_2 + KJ + 3N_2O.$$

In allen meinen Versuchen zeigte auch diese Methode die Gegenwart von $HClO$ — in Mengen von 0·73 bis 1·25 Millimole. Die Menge der gebildeten $HClO$ war in allen Fällen kleiner, als die entsprechende gefundene Quantität HCl es verlangen müsste, obgleich bei der Hydrolyse die Bildung äquivalenter Mengen beider Säuren zu erwarten ist. Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass das Chlor und die unterchlorige Säure auf die organischen Teile des Apparats, unter Bildung von HCl, etwas einwirken, und die entstandene Salzsäure mit $HClO$ Chlor giebt.

Das Vorhandensein von unterchloriger Säure mit einem Überschuss von Chlor liess sich endlich auch qualitativ nach der Methode von Wolters nachweisen.

III. Die Hydrolyse des Chlors und die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Die quantitative Untersuchung der Hydrolyse des Chlors gestattet, die Theorie der elektrolytischen Dissociation auf experimentellem Wege zu prüfen und zu kontrollieren. In der That, die alten Ansichten über die Natur der elektrolytischen Lösungen lassen die Möglichkeit einer Dissociation eines der Produkte der Hydrolyse — der Salzsäure — nicht zu, und die Gleichung der Hydrolyse wird darnach in folgender Weise ausgedrückt:

$$Cl_2.Aq = (HCl + HClO)Aq, \qquad \text{(A)}$$

wo Aq eine unbestimmt grosse Menge Wasser, im Vergleiche zu einem seiner Moleküle, das in H und OH zerfallen ist, bedeutet. Nach dieser Auffassung treten als Produkte der Hydrolyse nur ein Molekül unterchloriger Säure und ein ganzes Molekül Chlorwasserstoff auf, und folglich kann der Zusatz nur dieser beiden Produkte eine deprimierende Wirkung auf den Grad der Hydrolyse ausüben.

Nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation sind die Produkte der Hydrolyse die elektrolytisch undissociierte unterchlorige Säure und Salzsäure, welche ihrerseits in Wasserstoff- und Chlorionen dissociiert ist. Einen deprimierenden Einfluss auf die Hydrolyse des Chlors muss also nicht nur der Zusatz von Salzsäure oder unterchloriger Säure ausüben, sondern auf eine Vermehrung der Chlorionen oder Wasserstoffionen, oder mit anderen Worten wird nach der elektrolytischen Theorie die Hydrolyse nach der Gleichung:

$$Cl_2.Aq = (Cl' + H^{\cdot} + HClO)Aq \qquad \text{(N)}$$

vor sich gehen.

Die Versuche zeigen, dass die Hydrolyse des Chlors eine umkehrbare Reaktion ist, d. h. dass der Grad derselben durch die Temperatur, die Konzentration der Chlorlösung und überschüssige Produkte der Hydrolyse bestimmt wird. Der Unterschied zwischen den alten und den neuen Ansichten über elektrolytische Lösungen wird noch deutlicher, wenn wir zu dem umkehrbaren Prozess der Hydrolyse das Gesetz der aktiven Massen anwenden. Nennen wir c die Menge des unhydrolysierten Chlors (in Milligramm-Molekülen in 1 Liter), A die Gesamtmenge des durch Titration bestimmten Chlors, $A - c$ die Menge der Produkte der Hydrolyse und K die Konstante der elektrolytischen Dissociation. Die Mengen aller einzelnen Produkte der Hydrolyse (unterchlorige Säure und Salzsäure oder Ionen von Wasserstoff und Chlor) werden natürlich dieselbe sein (ausser natürlich, wenn sie vorher zugesetzt waren), da 1 Mol. Chlor bei der Hydrolyse 1 Mol. $HClO$ und 1 Mol. HCl oder ein Wasserstoff- und ein Chlorion bildet.

Wenn die Dissociation ohne Zusatz eines Überschusses der Produkte der Hydrolyse (also in reinem Wasser) vor sich geht, wird die Isotherme der Hydrolyse nach den alten Anschauungen folgende sein:

$$Kc = (A - c)^2. \qquad \text{(A)}$$

Nach der Theorie aber der elektrolytischen Dissociation, wird die Isotherme unter denselben Bedingungen gleich sein:

$$Kc = (A - c)^3. \qquad \text{(N)}$$

Der Unterschied zwischen den alten und neuen Anschauungen wird also vor allem in der Anwendbarkeit der Quadratformel oder der kubischen Formel zu der Hydrolyse des Chlors in reinem Wasser zum Ausdruck kommen. Wie aus dem Nachfolgenden zu ersehen sein wird, ist dieser Unterschied in der Anwendbarkeit der Formeln ein sehr bedeutender.

Zweitens kann der Zusatz von Chlormetallen, als KCl, $NaCl$, $LiCl$, $NaCl_2$ etc. nach den alten Anschauungen keinen Einfluss auf den Grad der Hydrolyse ausüben, da die aktive Masse der Salzsäure dabei unverändert bleibt (den Fall natürlich ausgenommen, wenn das zugesetzte Salz mit Salzsäure eine Reaktion eingeht und eine Doppelverbindung bildet). Nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation aber vergrössern wir durch Zusatz von Chlormetallen die Menge der Chlorionen, welche dementsprechend den Grad der Hydrolyse verringern müssen. Bezeichnen wir mit α die Menge der zugegebenen Chlorionen, so wird die Isotherme der Dissociation in diesem Falle nach der neuen Theorie folgende sein:

$$Kc = (A - c)^2 (A - c + \alpha).$$

Wenn wir zu der Chlorlösung ein elektrolytisch undissociiertes Salz zufügen, können wir erwarten, dass die Hydrolyse dabei die gleiche, wie in reinem Wasser, bleiben wird, wenn nur das zugesetzte Salz mit Salzsäure keine Doppelverbindung giebt; in letzterem Falle aber wird sich die Hydrolyse vergrössern. Ein solches Salz ist das Quecksilberchlorid.

Drittens muss nach den alten Ansichten der Zusatz von Säuren gleichviel ob schwachen oder starken (stromleitenden) auf den Grad der Hydrolyse ohne Einfluss sein, aus demselben Grunde, wie auch der Zusatz von Chlormetallen, während nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation solche Säuren, die Wasserstoffionen enthalten (welche auch als Produkte der Hydrolyse des Chlors auftreten), die Hydrolyte verringert werden. Diese Verminderung der Hydrolyse lässt sich nach der entsprechenden Isotherme berechnen:

$$Kc = (A-c)^2 (A-c+\beta),$$

wo β die Menge der zugefügten Wasserstoffionen bedeutet. Es ist daraus ersichtlich, dass der Zusatz starker Säuren nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation auf die Hydrolyse des Chlors genau denselben Einfluss ausüben wird, wie der Zusatz der gleichen Mengen von Chlormetallen. Schwache, elektrolytisch undissociierte Säuren müssen auf die Hydrolyse des Chlors ohne Wirkung sein. Je mehr aber diese Säuren elektrolytisch dissociiert sind, um so grösser muss auch ihre Wirkung auf die Hydrolyse werden, was an der Reihe der chlorierten Essigsäuren: $CH_3COOH, CH_2ClCOOH, CHCl_2COOH$ und CCl_3COOH bewiesen werden kann.

Viertens muss nach den alten Anschauungen der Zusatz von unterchloriger Säure auf die Hydrolyse des Chlors denselben Einfluss haben, wie der Zusatz einer äquivalenten Menge Salzsäure, wie aus der Gleichung der Hydrolyse zu sehen ist; denn wenn wir durch a den Überschuss von Salzsäure und durch b die überschüssige unterchlorige Säure bezeichnen, haben wir nach den alten Ansichten:

$$Kc = (A-c)(A-c+a)$$
$$Kc = (A-c)(A-c+b),$$

während nach der Theorie der elektrischen Dissociation der Zusatz von unterchloriger Säure ganz ebenso wie der Zusatz von Chlorionen oder Wasserstoffionen wirken muss; die Gleichgewichtsgleichung wird dabei folgende sein:

$$Kc = (A-c)^2 (A-c+b).$$

Der Zusatz von Salzsäure aber muss eine unvergleichlich stärkere Wirkung haben, da derselbe einer gleichzeitigen Vermehrung der Chlorionen

und der Wasserstoffionen entspricht, also dem Falle, wo $\alpha = \beta$:

$$Kc = (A - c + \alpha)^2 (A - c).$$

Alle meine Versuche haben die Theorie der elektrolytischen Dissociation vollkommen bestätigt.

IV. Die Untersuchungsmethoden.

1. Die Festhaltung der konstanten Temperatur. Der grösste Teil meiner Versuche wurde bei 0° ausgeführt. Diese Temperatur wurde mittels reinen schmelzenden Schnees in einem grossen kupfernen Gefäss von ca. 40 Litern Inhalt eingehalten; das Gefäss war am Boden mit einem Hahn versehen, welcher gestattete, das überschüssige, vom Tauen des Schnees gebildete Wasser abzulassen. Die konstante Temperatur von 13—15°, bei der mehrere Versuche ausgeführt waren, wurde durch einen konstanten Strom Wasser aus der Wasserleitung erreicht. In einer konstanten Temperatur von 25° und darüber bediente ich mich eines Thermostaten von Ostwald, der unter Temperaturen unter 60° sehr bequem ist. Bei 60—85° waren die Schwankungen der Temperatur während einer ganzen Reihe von Versuchen schon bedeutender, überschritten aber nicht 0·3°.

2. Die Verteilungsmethode. Die bequemste und zugleich genaueste Methode zur Untersuchung der Hydrolyse des Chlors ist die Methode der Verteilung. Als das beste Lösungsmittel für Chlor, das nur unhydrolysiertes Chlor löst und die Produkte seiner Hydrolyse — Salzsäure und unterchlorige Säure — gar nicht oder beinahe gar nicht absorbiert und zugleich mit Chlor in schwachen Konzentrationen keine Reaktion eingeht, erwies sich Tetrachlorkohlenstoff. Zur Untersuchung konzentrierter Lösungen von Chlor bei 0° war übrigens auch dieses Lösungsmittel ungeeignet, da dasselbe, oder richtiger sein Hydrat, mit Chlorhydrat einen krystallinischen Komplex giebt. Bei einem Versuch, die Löslichkeit des Chlorhydrats in Kohlenstofftetrachlorid durch Einleiten von Chlor bei 0° in dasselbe unter einer Schicht Wasser, erstarrte der ganze Inhalt der Flasche zu einer schwach gelblichen krystallinischen Masse, die aus den Hydraten von Chlor und Kohlenstofftetrachlorid bestand.

Zur Bestimmung des Gleichgewichts bei der Verteilung von Chlor zwischen CCl_4 und der wässerigen Phase benutzte ich Flaschen aus weissem Glase mit gut angeschliffenen Stöpseln und Kappen, wie sie gewöhnlich zum Aufbewahren von absolutem Alkohol gebraucht werden, von 125—700 ccm Inhalt. Solche Flaschen können in Wasser oder



tauenden Schnee getaucht werden, ohne Befürchtung vor Eindringen des Wassers.

In jeder Reihe von Versuchen diente eine vorher bereitete Lösung von trockenem Chlor in CCl_4 (1 Liter CCl_4 löst bei 0° und normalem Druck bis $3^1/_2$ Mol. oder 250 g Chlor). In die Flasche wurde zunächst eine bestimmte Menge Wasser oder einer entsprechenden wässerigen Lösung (von 50—600 ccm), bei der Versuchstemperatur genommen, eingegossen, dann eine annähernd berechnete Menge der starken Chlorlösung in CCl_4 und nach Durchschütteln des Flascheninhaltes eine solche Menge CCl_4 zugefügt, als zum Pipettieren notwendig war. Ich habe nämlich bemerkt, dass das Gleichgewicht der Hydrolyse des Chlors und seiner Verteilung zwischen Wasser und CCl_4 bedeutend langsamer eintritt, als das Gleichgewicht der Verteilung des Jods bei meinen Untersuchungen über die Dissociation der Polyhaloïdmetallverbindungen[1]); beim Chlor trat der Gleichgewichtszustand noch nach Verlauf von 3 bis 4 Stunden nicht ein, während beim Jod dazu mehrere Minuten genügten. Man hat sogar einigen Grund zu vermuten, dass auch der Prozess der Hydrolyse des Chlors bei 0° erst nach einiger Zeit seinen Gleichgewichtszustand erreicht. Infolge dessen wurde das Wasser oder die wässerigen Lösungen, deren Einfluss auf die Hydrolyse untersucht wurde, zunächst mit einer konzentrierten Chlorlösung durchgeschüttelt und dann erst ohne Umschütteln die erforderliche Menge CCl_4 zugegeben, so dass über dem Kohlenstofftetrachlorid eine stärkere Chlorlösung, als das zu erwartende Gleichgewicht verlangt, sich befand. Die Flaschen wurden nun ohne Umschütten in tauenden Schnee, grösstenteils zur Nacht gestellt, am nächsten Morgen während 5—6 Stunden ungefähr alle halbe Stunden durchgeschüttelt und dann ruhig stehen gelassen zur Herausnahme der Proben und ihrer Titrierung. Auf diese Weise wurde der grösste Teil der Versuche bei 0° ausgeführt. Wenn man übrigens das Umschütteln öfter vornimmt, z. B. alle Viertelstunden, tritt das Gleichgewicht auch früher ein, so dass die Versuche an einem Arbeitstage abgeschlossen werden können. Bei höheren Temperaturen wurde der Gleichgewichtszustand rascher erreicht, so dass man während eines Arbeitstages die Temperatur des Thermostaten einstellen und die Versuche zum Abschluss bringen konnte.

Angesichts der sehr grossen Flüchtigkeit des Chlors, musste die Herausnahme der Proben zu den Titrierungen mit besonderen Vorsichtsmassregeln vorgenommen werden. Die gewöhnlichen Pipetten erwiesen

---

[1]) Diese Zeitschr. 20, 19 (1896).

sich dabei als ungeeignet. Ich benutzte daher besondere Pipetten, die von der Firma Rüting & Co. in St. Petersburg patentiert und auf Fig. 1 abgebildet sind. Dieselben sind mit einem gut angeschliffenen Dreiweghahn und einer Kugel versehen, deren Inhalt etwas weniger, als der Inhalt der Pipette beträgt. Bei der auf der Zeichnung abgebildeten Lage des Hahnes ist die Kugel mit der Pipette verbunden; bei der Drehung des Hahnes auf 90° wird die Pipette von der Kugel getrennt, und bei einer nochmaligen Drehung auf 90° wird das Innere der Pipette mit der Aussenluft, mittels der Öffnung *a* im Hahne, in Berührung gebracht und der Inhalt ausgegossen, wenn man endlich den Hahn um 180° dreht, wird die Kugel wieder mit der Pipette verbunden.

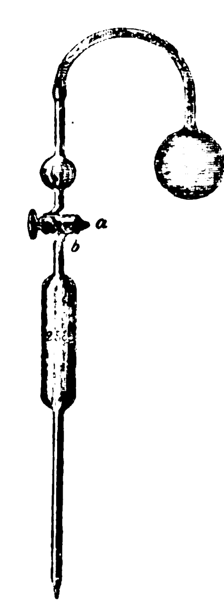


Fig. 1.

Beim Entnehmen der Chlorlösung konnte eine Vergasung des Chlors an der Oberfläche der Flüssigkeit stattfinden, weshalb auch die Oberflächenschicht eine geringere Konzentration als die Masse der Flüssigkeit haben konnte. In der beschriebenen Pipette aber sammelte sich die obere Schicht in der Kugel und kam nicht zur Titrierung. Die Pipetten von Rüting sind auch darin bequem, dass sie mit der entnommenen Flüssigkeit, bei abgesperrtem Hahn, auf einige Zeit zur Seite gelegt werden können, denn bei gleichzeitiger Bestimmung des Chlors in der wässerigen Schicht und im Kohlenstofftetrachlorid werden die Proben gleich nacheinander genommen, aus Befürchtung, dass die Konzentration des Chlors sich durch Vergasung ändern könne.

Der Inhalt kleiner Pipetten (5 und 10 ccm) wurde nach dem Gewicht von Quecksilber bestimmt, weshalb die Proben in allen Fällen mit trockenen Pipetten entnommen und die letzteren darauf mit Wasser oder Jodkaliumlösung vollständig abgespült werden. Der Inhalt der grösseren Pipetten (25, 50 und 100 ccm), welche bei schwächeren Konzentrationen gebraucht wurden, wurde nach dem Gewicht des Wassers bestimmt. Die entnommenen Proben wurden in eine Jodkaliumlösung (frei von KJO_3) gegossen und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{50}$-norm. Lösung von $Na_2S_2O_3$ titriert, deren Titer mittels reinem, bei 120° getrocknetem, Kaliumbichromat[1]) bestimmt war; es wurden ganz genau

[1]) Crismer, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 642.

2 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 Liter Wasser gelöst und zur Titerstellung 25 ccm genommen. Diese Lösung konnte während eines Jahres ohne geringste Veränderung aufbewahrt werden. Das Molekulargewicht des Salzes wurde gleich 295, dasjenige des Chlors gleich 70·8 angenommen. Die Konzentrationsgrössen des Chlors sind in Millimol. im Liter oder, was dasselbe ist, in Grammmolekülen in einem Kubikmeter Lösung, ausgedrückt.

Das zu den meisten Versuchen benutzte Wasser war zweimal aus einer Platinblase mit $KMnO_4$ destilliert, aus einer sauren und aus einer alkalischen Lösung. Nur bei Versuchen mit sauren Lösungen wurde gewöhnliches destilliertes Wasser benutzt.

3. Die Methode der Absorption von gasförmigem Chlor durch wässerige Lösungen. Die zweite Methode zur Untersuchung der Hydrolyse des Chlors bestand in dessen Absorption durch wässerige Lösungen aus der gasförmigen Phase. Die Methode der Verteilung des Chlors zwischen wässerigen Lösungen und CCl_4 eignet sich nicht für höhere Temperaturen, wenn die Dampfspannung von CCl_4 bedeutend wird; ausserdem, von einer gewissen Temperatur angefangen, wächst die Löslichkeit des Kohlenstofftetrachlorids in Wasser, wie auch des Chloroforms (Chancel)[1]) mit dem Steigen der Temperatur, was wahrscheinlich auch auf die Regelmässigkeit der Verteilungserscheinungen von Einfluss ist.

Die Methode bestand darin, dass reines Chlor, aus $K_2Cr_2O_7$ und Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·12 dargestellt, in eine dreihalsige dünnwandige Woulffsche Flasche von gegen 60 ccm Inhalt (Fig. 2) geleitet wurde, die mit Wasser gefüllt war oder mit der Lösung, deren Verhalten zu Chlor ermittelt wurde. Die Flasche stand in einem Wasserthermostat, dessen Temperatur konstant gehalten wurde. In dem ersten Tubus war mittels eines gewöhnlichen Korkpfropfen ein bis zum Boden reichendes Gaszuleitungsrohr befestigt, im mittleren Tubus ein auf $^1/_5{}^0$ geteiltes Thermometer, dessen Angaben, nach Einstellung der Temperatur, mit denen des Thermometers im Thermostat übereinstim-

Fig. 2.

[1]) Compt. rend. 100, 773.

men mussten; auf den dritten Tubus wurde ein breites Kautschukrohr aufgesetzt und fest angebunden: es diente zum Einstellen eines breiten Glasrohrs zum Ableiten des überschüssigen Chlors und auch zur Entnahme mittels einer Pipette von Rüting der zum Titrieren dienenden Proben der Chlorlösung. Das obere Ende des Kautschukrohrs mündete oberhalb des Wasserniveaus im Thermostaten, was die Möglichkeit gab, die Proben, ohne die Flasche aus den Thermostaten herauszunehmen, abzupipettieren. Das Chlor wurde zunächst während $1^1/_2$ Stunden in die Flasche bei konstanter Temperatur geleitet, dann nach Entstehen der Probe noch während $^1/_2$—1 Stunde. Die Konzentrationen beider Proben stimmten überein, was als Beweis einer völligen Sättigung der Flüssigkeit unter den gegebenen Bedingungen mit Chlor angesehen werden konnte.

4. Die Bestimmung der Leitfähigkeit war bei der qualitativen, so auch quantitativen Untersuchung der Hydrolyse des Chlors von grosser Bedeutung. Diese an und für sich sehr genaue Methode war in unserem Falle weniger anwendbar, weil man bei ihrer Ausführung auf verschiedene technische Schwierigkeiten stiess. Erstens war es zu befürchten, dass das Chlor auf die Platinelektroden wirken würde, infolge dessen die Kapazität des Gefässes während des Versuches nicht konstant sein konnte, und zugleich die Konzentration des Chlors sich durch Bildung von $PtCl_4$ ändern musste. Um diesen Übelstand nach Möglichkeit zu vermeiden, wurden die Elektroden nach dem Platinieren längere Zeit in Chlorwasser gehalten; spezielle Versuche zeigten, dass die Kapazität des Gefässes sich anfänglich merklich veränderte (der Widerstand wurde grösser), dann aber während einer ziemlich lange dauernden Einwirkung von Chlorwasser unverändert blieb. Da die Dauer einer Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auf eine sehr kurze Zeit (2—3 Minuten) reduziert werden kann, konnte auch die höchst geringe Einwirkung des Chlors auf Platin nicht berücksichtigt werden. Wie unbedeutend diese Einwirkung ist, zeigt der Umstand, dass ich in einigen Kontrollversuchen nach Bestimmung der Leitfähigkeit in den Chlorlösungen nicht die geringsten Spuren Platin (durch Abdampfen der Lösung und Bearbeitung mit Schwefelwassertoff) entdecken konnte. Wie gering übrigens die Einwirkung von Chlor auf Platin ist, kann man ausserdem auch darnach beurteilen, dass die Leitfähigkeit der Chlorlösungen während fünf und mehr Minuten konstant war, und die Kapazität der Gefässe in den meisten Fällen vor und nach einer ganzen Reihe von Versuchen entweder vollkommen dieselbe blieb oder sich nur sehr wenig veränderte.

Zweitens wird die Bestimmung der Konzentration des Chlors durch seine grosse Flüchtigkeit aus wässerigen Lösungen bedeutend erschwert. Anfangs beabsichtigte ich, Chlorlösungen bestimmter Konzentration zu bereiten und ihre Leitfähigkeit zu ermitteln, die Versuche aber zeigten, dass die Konzentration starker Lösungen sich schon beim Umgiessen und während der Dauer der Versuche um mehr als 10 % verminderte. Infolgedessen wurde die Probe zur Bestimmung der Konzentration sofort nach der Bestimmung der Leitfähigkeit mittels der Pipette von Rüting vorgenommen. Aber auch in diesem Falle wurde die Konzentration nach aller Wahrscheinlichkeit kleiner, als in Wirklichkeit gefunden.

Bei allem dem ist die Methode der elektrischen Leitfähigkeitsbestimmung zur Feststellung einiger Erscheinungen bei der Hydrolyse unersetzbar im Anhange zur Methode der Verteilung. Nach der letzteren Methode bestimmen wir die Menge des nichthydrolysierten, vom CCl_4 aufzunehmenden Chlors; wenn dabei die Hydrolyse gering wird, können wir ihren Grad nicht genau bestimmen, da die Verteilungsgrösse sich ihrem Grenzwert nähert, bei dem alles Chlor unhydrolysiert ist. Ganz anders verhält es sich mit der Leitfähigkeit: sie zeigt uns die Produkte der Hydrolyse an und lässt das nicht hydrolysierte Chlor unbeachtet. Wenn aber die Dissociation beinahe vollständig ist, nähert sie die Leitfähigkeit dem Grenzwerte und giebt uns ebenfalls keine genauen Angaben. Nur eine Kombinierung beider Methoden ermöglicht uns eine allseitige Erkenntnis der Hydrolyse.

Die Methoden der Untersuchung der Dissociation gasförmiger Substanzen sind überhaupt noch sehr mangelhaft; auch die beste dieser Methoden — die Dampfdichtebestimmung — giebt uns keine genaue Kenntnis über die Werte der Dissociation in der Nähe der Grenzen, wenn die Dissociation eben anfängt oder beinahe zu Ende ist, denn die Dampfdichten sind in beiden Fällen zu nahe den Grenzwerten. Die Methoden der elektrolytischen Dissociation lassen uns nur die eine Grenze derselben, wo sie klein ist, genau kennen lernen, was die Auffassung dieses Gebietes in den Rahmen bestimmter Ansichten einschliesst; die andere Grenze, wenn der Dissociationsgrad sich dem Werte 1 nähert, bleibt uns unbekannt. Deshalb ist die Anwendung entgegengesetzter Methoden zur Untersuchung derselben Erscheinungen von besonderer Wichtigkeit und Interesse.

Die Leitfähigkeit wurde nach der Methode von Kohlrausch mit einem Telephon von Erickson bestimmt; das Widerstandsmagazin und die Platinsaite wurden mit Normalapparaten verglichen. Die Mehrzahl der

Versuche wurden im Gefäss von Arrhenius mit einem Ebonitdeckel ausgeführt; bei 0° war während des Versuchs keine Verflüchtigung des Chlors aus dem Gefässe zu bemerken, was aus der Konstanz der Leitfähigkeit geschlossen werden kann. Nur wenige Versuche wurden in einem anderen Gefässe mit geschliffenen Stöpseln, das einen grossen Widerstand zeigte, ausgeführt[1]).

Um einer längeren Einwirkung von Chlor auf Platin vorzubeugen, wurden die Versuche nicht genau bei 0°, sondern bei einer wenig höheren Temperatur ausgeführt, denn die genaue Einstellung von 0° in tauendem Schnee dauert ziemlich lange. Die gefundenen Zahlen für die Leitfähigkeit wurden zu 0° mittels der entsprechenden Faktoren reduziert.

V. Die Resultate der Untersuchungen bei 0°.

1. Die Verteilung des Chlors zwischen Kohlenstofftetrachlorid und der gasförmigen Phase. Die Hydrolyse des Chlors wurde von mir hauptsächlich nach der Verteilungsmethode untersucht; deswegen war vor allem das Molekulargewicht des Chlors im Kohlenstofftetrachlorid zu bestimmen, wozu ich die Methode von Doyer[2]) benutzte. Durch einen Apparat von Will und Bredig[3]), der mit einer Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachorid gefüllt war, wurde ein Luftstrom geleitet, das entweichende Chlor mittels einer Jodkaliumlösung absorbiert und auf gewöhnliche Weise titriert. Die Versuche wurden bei 0° ausgeführt. In der folgenden Tabelle bedeutet A den Gehalt von Chlor (in Millimol.) in 1 Liter Luft, C in 1 Liter CCl_4, f die Dampfspannung des Chlors in mm und h den Verteilungskoëffizienten.

Tabelle 1.

A	C	f	h
0·1109	8·908	2·56	0·0124
0·2666	22·46	5·68	0·0119
0·5365	44·14	11·40	0·0122
0·8800	75·09	18·70	0·0117

Der Verteilungskoëffizient des Chlors zwischen CCl_4 und der gasförmigen Phase ist also, mit Beachtung der Fehlergrenzen, konstant, und da das Molekulargewicht des Chlors in der gasförmigen Phase normal ist, bleibt es auch normal in der Kohlenstofftetrachloridlösung.

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, Seite 270, Fig. 179.

[2]) Diese Zeitschr. 6, 481. [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1084.

2. **Über unterchlorige Säure.** Nachdem durch qualitative Versuche die Hydrolyse des Chlors unter Bildung von Salzsäure und unterchloriger Säure unzweifelhaft festgestellt war, erschien es notwendig, die Eigenschaften von Unterchlorigsäurelösung näher zu untersuchen, als es bis jetzt geschehen war. Die Thatsache, dass die unterchlorige Säure eine sehr schwache ist und sogar mit starken Basen leicht hydrolysierende Salze bildet, musste zu dem Schlusse führen, dass diese Säure elektrolytisch undissociierbar ist. Meine Untersuchungen über elektrische Leitfähigkeit der unterchlorigen Säure und die Bestimmungen ihres Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode bestätigten diese Voraussetzung.

Unterchlorige Säure wurde durch Einwirkung von Chlorwasser auf frisch bereitetes und in Wasser suspendiertes Quecksilberoxyd dargestellt, die erhaltene Lösung vom Quecksilberoxychlorid abfiltriert und aus einer tubulierten Retorte mit geschliffenem Stöpsel unmittelbar in eine mit Schneewasser gekühlte Vorlage destilliert, wobei die erste Fraktion, die Chlor enthalten konnte, nicht gesammelt wurde. Da bei dieser Destillation organische Teile im Apparat (Kautschuk u. s. w.) vollkommen ausgeschlossen waren, und der Destillationsapparat vor Licht geschützt war, war die Bildung von Chlor nicht zu befürchten. Dieses wurde auch durch die Analyse der auf diese Weise dargestellten unterchlorigen Säure bestätigt.

1. 5 ccm = 5·064 g der Lösung erforderten 111·3 ccm einer 0·02059-normalen $Na_2S_2O_3$-Lösung; 1000 g der Lösung enthielten also 0·4525 Mol. $HClO$.

2. 10 ccm derselben Lösung, gleich 10·045 g, geben nach Zusatz eines geringen Überschusses schwefliger Säure 0·6570 g $AgCl$; 1000 g der Lösung enthielten folglich 0·4530 Mol. $HClO$.

Die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen sind in der folgenden Tabelle 2 angeführt (v bedeutet das Volum 1 Mol. $HClO$, in Litern ausgedrückt, t die Temperatur des Versuchs und λ die Molekularleitfähigkeit).

Tabelle 2.

v	t	λ
1·805	0·6	0·24
3·579	0·4	0·41
7·246	0·4	0·63
14·49	0·7	0·775

Bei elektrischer Beleuchtung steigt die Leitfähigkeit der unterchlorigen Säure sehr rasch, was durch die Zersetzung der Säure unter

Einfluss des Lichtes unter Bildung von leitenden Zersetzungsprodukten (HCl und $HClO_3$) erklärt werden kann. Im Dunkeln aber und bei Gasbeleuchtung geht diese Zersetzung sehr langsam vor sich, denn die Leitfähigkeit bleibt während der kurzen Dauer eines Versuchs unverändert.

Das Molekulargewicht der unterchlorigen Säure in wässeriger Lösung ist normal, denn die kryoskopischen Versuche geben eine normale Depression:

Gehalt in 1000 g Wasser	Depression	Mol. Depression
0·2457 Mol. $HClO$	0·46°	1·87°
0·4633 Mol. $HClO$	0·87°	1·88°

Beim Ausschütteln einer frisch bereiteten und kein Chlor enthaltenden Unterchlorigsäurelösung mit CCl_4 erwies es sich, dass letzteres nur unbedeutende Spuren von $HClO$ absorbiert; beim Aufbewahren dieser Lösung bei 0° im Dunkeln findet schon eine teilweise Zersetzung von $HClO$ statt, unter Bildung von etwas Chlor, welches von CCl_4 gelöst wird. Folglich wird beim Ausschütteln einer Chlorlösung mit Kohlenstofftetrachlorid nur unhydrolysiertes Chlor von demselben absorbiert.

3. Bestimmung des Verteilungskoëffizienten von nichthydrolysiertem Chlor zwischen Wasser und CCl_4. Das Molekulargewicht des Chlors in CCl_4 ist normal; ebenso muss augenscheinlich auch das Molekulargewicht des nichthydrolysierten Chlors in Wasser normal sein. Daraus folgt, dass auch der Verteilungskoëffizient des Chlors als solcher konstant sein muss. Zur Untersuchung der Hydrolyse des Chlors musste seine Grösse bestimmt werden. Diese Bestimmung wurde nach drei Methoden ausgeführt.

a. Die Leitfähigkeit einer wässerigen Chlorlösung hängt von der darin enthaltenen Salzsäure (und zum Teil unterchlorigen Säure) ab. Wenn wir ausserdem die Leitfähigkeit des Chlors in sehr grossen Verdünnungen kennen, sind wir im stande, den Grad der Hydrolyse und den Gehalt an unhydrolysiertem Chlor in der gegebenen Lösung zu bestimmen. Andererseits, wenn wir die beobachtete Verteilungsgrösse des Chlors zwischen Wasser und CCl_4 in der gegebenen Konzentration kennen und in Betracht ziehen, dass weder HCl, noch $HClO$ in CCl_4-Lösung übergehen können, finden wir den gesuchten Verteilungskoëffizienten durch Dividieren der Konzentration der CCl_4-Phase durch die Konzentration des unhydrolysierten Chlors in der wässerigen Phase. Diese Berechnung lässt sich durch folgendes Beispiel erläutern: Bei einer Konzentration des Chlors in Wasser gleich 58·21 Millimol. ist die Molekularleitfähigkeit bei 0° gleich 79·63, während die Leitfähigkeit

des Chlors bei unbegrenzt schwacher Konzentration und bei derselben Temperatur gleich 250 ist. Der Hydrolysegrad ist also gleich 0·3175, d. h. die gegebene Lösung enthält 18·54 Millimol. *HClO* und *HCl* und 39·67 Millimol. nichthydrolysiertes Chlor. Aus einer Reihe von Versuchen lässt sich, mit Hilfe der geometrischen Interpolation, die Verteilungsgrösse des Chlors zwischen Wasser und CCl_4 für die gegebene Konzentration gleich 13·8 berechnen, d. h. das Kohlenstofftetrachlorid muss 13·8 . 58·21 = 803·3 Millimol. Chlor enthalten. Folglich ist der gesuchte Verteilungskoëffizient gleich 20·25. Die beiden folgenden Tabellen enthalten die Grössen des Verteilungskoëffizienten, berechnet nach der Leitfähigkeit wässeriger Chlorlösungen. In der ersten Spalte sind die Konzentrationen des Chlors gegeben (*A*), in der zweiten die Molekularleitfähigkeit bei 0° (λ_0), in der dritten der Grad der Hydrolyse (x), in der vierten der Gehalt an nichthydrolysiertem Chlor (c), in der fünften die durch Interpolation gefundenen Konzentrationen des Chlors in CCl_4 (C) und in der sechsten die gesuchten Verteilungskoëffizienten.

Tabelle 3.

A	λ_0	x	c	C	C/c
58·21	79·63	0·3185	39·67	803·3	20·25
38·36	100·3	0·4012	22·97	464·6	20·22
23·08	129·5	0·5180	11·12	222·5	20·10
16·33	152·3	0·6092	6·382	127·4	19·97
10·10	183·0	0·732	2·707	52·93	19·55
				Mittel	20·0

Eine zweite Versuchsreihe gab folgende Resultate:

Tabelle 4.

61·73	77·65	0·3106	42·55	864·2	20·32
42·62	95·1	0·3813	26·36	335·1	20·35
28·98	118·6	0·4744	15·24	311·3	20·43
21·70	135·5	0·542	9·94	202·7	20·39
				Mittel	20·37

Beide Versuchsreihen geben also übereinstimmende Resultate: der Verteilungskoëffizient von nichthydrolysiertem Chlor ist im Mittel gleich 20·18.

b. Salzsäure, zu einer Chlorlösung zugefügt, verringert sehr stark den Grad seiner Hydrolyse. Es ist zu erwarten, dass bei einer gewissen Konzentration derselben alle (oder richtiger beinahe alle) unterchlorige Säure sich zu nichthydrolysiertem Chlor umwandeln wird. Durch Bestimmung einer Verteilung von Chlor zwischen Salzsäure von einer gewissen Konzentration und CCl_4 können wir folglich auch den ge-

suchten Verteilungskoëffizienten ermitteln. Zu hohe Konzentrationen von Salzsäure sind dabei zu vermeiden, da in solchen Fällen sich eine wenn auch geringe Menge HCl_3 bilden könnte.[1])

Die folgenden Tabellen zeigen, dass der Verteilungskoëffizient sehr nahe gleich 20 ist.

Tabelle 5.

$^1/_{10}$-norm. HCl bei 0°.

8·095	150·4	18·6
4·879	96·12	19·7
2·288	44·90	19·7
0·6394	12·69	19·85
0·1935	3·949	20·4

Tabelle 6.

$^1/_5$-norm. HCl bei 0°.

6·778	127·0	18·7
4·126	81·76	19·7
2·118	41·85	19·8
0·7715	15·42	20·0
0·4006	8·11	20·3
0·1610	3·323	20·6

c. Der Verteilungskoëffizient von unhydrolysiertem Chlor lässt sich auch aus der rationellen Formel der Hydrolyse desselben in reinem Wasser berechnen: $k\,C/h = (A - C/h)^3$,

wo h der gesuchte Koëffizient ist, C die Konzentration des Chlors in CCl_4, A dieselbe in der wässerigen Phase und k die Konstante der Hydrolyse. Für zwei Konzentrationen haben wir:

$$k\,C/h = (A - C/h)^3$$
$$k\,C'/h = (A' - C'/h)^3$$

folglich:

$$h = \frac{A - A'\sqrt[3]{C/C'}}{C - C'\sqrt[3]{C/C'}}.$$

Aus sechs Versuchen, die genauesten zwischen vielen anderen (siehe unten Tabelle 9), über die Verteilung des Chlors zwischen Wasser und CCl_4 bei 0° (wobei 15 Variationen aus 6 zu 2 erhalten werden) finden wir h gleich 20·21 mit dem wahrscheinlichen Fehler 0·18:

$$h = 20{\cdot}21 \pm 0{\cdot}18.$$

Der auf diese Weise ermittelte Koëffizient unterscheidet sich beinahe nicht von dem durch direkte Versuche bestimmten. In den runden Zahlen war er gleich 20 genommen.

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. 91, 191.

4. **Über den Einfluss der Bildung von Wasserstofftrichlorid.** Für $^1/_5$- und $^1/_{10}$-norm. Salzsäurelösungen ist der Verteilungskoëffizient des Chlors gleich dem theoretisch berechneten, stärkere Salzsäurelösungen aber zeigen eine grössere Absorptionsfähigkeit für Chlor, wie aus den folgenden Tabellen zu sehen ist. Diese Erscheinung lässt sich dadurch erklären, dass Chlor die Fähigkeit hat, sich mit HCl, unter Bildung von HCl_3, zu verbinden [1]. In den Tabellen bedeutet x den Grad der Dissociation dieser Verbindung.

A	C	h	x
	Tabelle 7.		
	2-norm. HCl bei 0°		
9·90	172·6	17·4	0·872
5·579	96·33	17·7	0·886
2·988	52·50	17·6	0·878
1·617	28·94	17·9	0·893
0·9816	17·47	17·8	0·890
0·1807	3·20	17·7	0·886
	Tabelle 8.		
	1-norm. HCl bei 0°.		
12·23	234·2	19·5	0·958
6·360	121·2	19·05	0·953
4·349	83·02	19·10	0·955
2·075	39·31	19·05	0·953
0·7203	12·88	19·8	—
0·1846	3·73	20·2	—

In schwachen Salzsäurelösungen ist der Einfluss, der durch die Bindung von Chlor ausgeübt wird, sehr unbedeutend: in $^1/_5$-norm. Lösungen wird gegen 0·8 % HCl_3 gebildet, in $^1/_{10}$-norm. Lösungen etwa 0·4 % u. s. w. Man kann sogar voraussetzen, dass der dadurch bedingte Fehler bei der Bestimmung der Hydrolyse des Chlors noch kleiner ist, denn die grössere Absorption von Chlor durch die wässerige Lösung wird paralysiert durch die grössere Verdrängung des nichthydrolysierten Chlors aus Wasser in CCl_4, bedingt durch das Vorhandensein fremder Stoffe in der wässerigen Lösung.

5. **Die Hydrolyse des Chlors in reinem Wasser.** Die folgende Tabelle, in der C die aktive Masse des nichthydrolysierten Chlors bedeutet, beweist, dass die Hydrolyse laut einer Gleichung dritter Potenz stattfindet, denn ihre Konstante $(\sqrt[3]{k})$ bleibt dabei unverändert, wäh-

[1] Berthelot, loc. cit.

rend die Konstante der Quadratgleichung $(\sqrt{k})$ mit der Verdünnung sehr bedeutend steigt.

Tabelle 9.

A	*C*	*c*	$\sqrt[3]{k}$	$\sqrt{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet
17·87	148·7	7·435	5·35	3·62	0·584	0·587
12·49	78·37	3·9185	5·43	4·31	0·686	0·683
8·618	38·44	1·922	5·38	4·83	0·777	0·777
6·017	17·47	0·8735	5·38	5·50	0·855	0·855
5·034	11·34	0·5670	5·41	5·95	0·887	0·887
3·713	5·243	0·2621	5·38	6·76	0·929	0·929
			Mittel 5·39			

Andere Reihen der Versuche gaben folgende Resultate:

Tabelle 10.

A	*C*	*c*	$\sqrt[3]{k}$	$\sqrt{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet
54·1	732·8	36·64	5·26	2·88	0·323	0·325
45·09	572·1	28·60	5·36	3·06	0·363	0·360
29·79	323·1	16·15	5·39	3·39	0·458	0·451
25·28	256·7	12·83	5·32	3·48	0·492	0·492
16·80	137·0	6·85	5·24	3·81	0·592	0·598
12·29	80·75	4·037	5·19	4·11	0·672	0·680
8·178	34·05	1·702	5·42	4·96	0·792	9·784
6·226	18·95	0·9475	5·38	5·41	0·848	0·844
5·403	14·22	0·711	5·26	5·56	0·869	0·870
4·178	7·191	0·3595	5·37	6·37	0·914	0·912
2·587	2·17	0·1085	5·20	7·53	0·958	0·960
2·229	1·446	0·0723	5·20	8·21	0·968	0·969

6. Der Einfluss von Chloriden auf die Hydrolyse erwies sich vollkommen übereinstimmend mit den Forderungen der Theorie der elektrolytischen Dissociation. In den folgenden Tabellen ist α die Menge der Chlorionen (in Milligrammionen), die in Form von Chlormetallen zugesetzt waren; ihre elektrolytische Dissociation bei 0° wurde auf Grund der Angaben von Wood[1]) über Leitfähigkeit von Chlornatrium- und Chlorkaliumlösungen berechnet.

Tabelle 11.

$^1/_{80}$-norm. KCl; $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}937$; $\alpha = 11{\cdot}7$.

A	*C*	*c*	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet	Ber. für reines Wasser
14·24	137·5	6·875	5·34	0·517	0·523	0·648
7·370	50·0	2·500	5·40	0·661	0·663	0·813
3·380	13·38	0·669	5·41	0·802	0·801	0·939
1·413	2·839	0·142	5·29	0·900	0·904	0·988
			Mittel 5·33			

[1]) Diese Zeitschr. 18, 522.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet	Hydrolysegrad Ber. für reines Wasser
Tabelle 12. $^1/_{40}$-norm. KCl; $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0.914$; $\alpha = 22.85$.						
16·78	193·8	9·69	5·37	0·422	0·423	0·601
9·935	94·04	4·702	5·47	0·527	0·520	0·743
6·337	48·84	2·442	5·50	0·614	0·605	0·845
4·685	30·97	1·540	5·48	0·669	0·661	0·900
2·234	9·453	0·4726	5·45	0·788	0·784	0·965
			Mittel 5·45			
Tabelle 13. $^1/_{20}$-norm. KCl; $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0.89$; $\alpha = 44.5$.						
13·84	174·1	8·705	5·25	0·364	0·377	0·655
7·637	82·5	4·125	5·24	0·460	0·474	0·805
4·692	41·54	2·077	5·38	0·557	0·558	0·899
2·894	21·04	1·052	5·31	0·636	0·644	0·954
1·159	5·124	0·2562	5·26	0·781	0·790	0·992
			Mittel 5·29			
Tabelle 14. $^1/_{20}$-norm. $NaCl$; $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0.86$; $\alpha = 43$.						
14·73	171·2	8·56	5·32	0·377	0·382	0·658
7·494	76·23	3·811	5·41	0·491	0·482	0·810
4·827	41·74	2·087	5·47	0·567	0·560	0·894
2·990	21·07	1·053	5·43	0·647	0·644	0·951
1·617	7·972	0·3986	5·48	0·753	0·749	0·984
0·7404	2·237	0·1118	5·36	0·849	0·850	0·996
			Mittel 5·41			

In konzentrierten Lösungen ($^1/_{10}$- und $^1/_5$-norm.) von Chloriden ist eine gewisse Abweichung vom Gesetze der aktiven Massen zu bemerken, die übrigens leicht erklärlich ist. Jedes gelöste Salz wird nichthydrolysiertes Chlor aus der wässerigen Lösung verdrängen, und der Verteilungskoëffizient muss deshalb von dem früher für reines Wasser gefundenen sich ein wenig unterscheiden. Die Grösse dieser Verdünnung wurde von mir früher für normale Lösungen von $NaCl$ und KCl bei der Untersuchung der Dissociation von $NaClJ_2$ und $KClJ_2$ bei 0° bestimmt[1]); im Vergleich mit reinem Wasser sind die Ab-

[1]) Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht.

sorptionskoëffizienten des Haloides gleich 0·78 für $NaCl$ und 0·84 für KCl. Vermutlich werden auch für unhydrolysiertes Chlor diese Grössen annähernd dieselben sein. In der That hat Steiner[1]) bei der Absorption von Wasserstoff diese Grössen gleich 0·78 für $NaCl$ und 0·83 für KCl gefunden; Gordon[2]) fand bei der Absorption von Stickstoffoxydul 0·78 für $NaCl$ und 0·81 für KCl. Zudem habe ich beobachtet, dass der Unterschied in der Absorption durch Lösungen von $NaCl$ und KCl mit dem Sinken der Temperatur grösser wird; die Angaben von Gordon beziehen sich auf eine Temperatur von 25°, diejenigen von Steiner auf 15°.

Beim Verdünnen der Salzlösungen verändern sich die Koëffizienten annähernd nach dem Gesetz von Setschenow:

$$y = e^{-\frac{k}{x}}$$

wo y den Absorptionskoëffizienten einer $^1/_x$-norm. Salzlösung bedeutet, wenn derselbe für reines Wasser gleich 1 angenommen ist, und k eine Konstante für das fragliche Salz. Der Koëffizient für $^1/_x$-norm. Lösung von $NaCl$ ist darnach gleich $\sqrt[x]{0·78}$, für KCl gleich $\sqrt[x]{0·84}$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet	für Wasser
Tabelle 15.						
$^1/_{10}$-norm. KCl; $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0·862$; $\alpha = 86·2$; $\sqrt[10]{0·84} = 0·9827$.						
11·16	164·6	8·088	5·22	0·308	0·319	0·701
7·068	89·0	4·373	5·29	0·381	0·388	0·823
4·767	52·41	2·575	5·44	0·460	0·452	0·896
2·532	23·16	1·138	5·31	0·551	0·558	0·964
1·352	9·070	0·4457	5·43	0·670	0·666	0·989
0·5723	2·356	0·1158	5·38	0·800	0·801	0·998
		Mittel	5·36			
Tabelle 16.						
$^1/_{10}$-norm. $NaCl$; $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0·83$; $\alpha = 83$; $\sqrt[10]{0·78} = 0·9755$.						
11·41	158·3	7·721	5·35	0·323	0·327	0·707
6·305	74·24	3·621	5·54	0·426	0·413	0·846
3·976	42·31	2·063	5·32	0·481	0·487	0·921
2·349	20·01	0·7959	5·46	0·514	0·578	0·968
0·6305	2·765	0·1348	5·38	0·786	0·790	0·998
		Mittel	5·41			

[1]) Wied. Ann. 52, 275. [2]) Diese Zeitschr. 18, 1.



A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Berechnet	für Wasser

Tabelle 17.

$^1/_5$-norm. KCl; $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0.835$: $\alpha = 167$; $\sqrt[5]{0.84} = 0.9658$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Gefunden	Berechnet	für Wasser
11·600	180·4	8·711	5·42	0·249	0·245	0·702
6·311	86·61	4·183	5·68	0·337	0·316	0·846
3·782	46·61	2·251	5·60	0·404	0 388	0·927
2·202	22·96	1·108	5·66	0·497	0·472	0·971
1·219	10·29	0·5085	5·50	0·583	0·573	0·991
0·854	6·060	0·2926	5·65	0·657	0·634	0·995
			Mittel 5·58			

Tabelle 18.

$^1/_5$-norm. $NaCl$; $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0.79$; $\alpha = 158$; $\sqrt[5]{0.78} = 0.9515$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Gefunden	Berechnet	für Wasser
11·43	179·7	8·571	5·36	0·250	0·252	0·706
6·285	89·01	4·330	5·21	0·311	0·324	0·847
3·884	49·09	2·336	5·47	0·398	0·392	0·925
2·313	25·30	1·179	5·57	0·490	0·474	0·969
1·271	11·10	0·530	5·48	0·583	0·574	0·990
0·544	3·00	0·143	5·58	0·737	0·718	0·998
			Mittel 5·44			

Die Abweichung der Konstante ergiebt sich nur für $^1/_5$-normale Chlorkaliumlösung, was möglicherweise durch die nicht vollkommene Einstellung des Gleichgewichts erklärt werden kann.

Nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation muss der Zusatz undissociierter Chloride auf die Hydrolyse des Chlors ohne Einfluss sein. Zu dergleichen Salzen gehört auch das Quecksilberchlorid, dessen Leitfähigkeit sehr unbedeutend ist, wie folgende Versuche zeigen.

Leitfähigkeit von $HgCl_2$ bei 0°.

v	10	20	40	80
λ	0·48	0·70	0·63	1·50

Der Einfluss eines Zusatzes von $HgCl_2$ ist aus folgenden Tabellen zu ersehen.

Tabelle 19.

$^1/_{40}$-norm. $HgCl_2$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Berechnet
18·95	156·6	7·83	5·60	0·587	0·571
12·62	76·54	3·827	5·62	0·697	0·680
8·350	33·23	1·661	5·65	0·801	0·785
5·660	14·04	0·702	5·58	0·876	0·867
8·879	9·774	0·489	5·58	0·900	0·890
			Mittel 5·60		

Tabelle 20.

$^1/_{20}$-norm. $HgCl_2$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet
17·81	137·1	6·855	5·77	0·615	0·588
12·74	75·17	3·858	5·67	0·697	0·676
8·489	33·05	1·652	5·78	0·805	0·780
5·986	15·04	0·752	5·76	0·874	0·856
4·402	7·083	0·354	5·74	0·919	0·908
			Mittel 5·74		

Tabelle 21.

$^1/_{10}$-norm. $HgCl_2$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet
17·43	126·5	6·325	6·01	0·637	0·594
13·07	73·10	3·655	6·11	0·720	0·671
8·029	26·04	1·302	6·16	0·838	0·793
6·089	13·86	0·693	6·10	0·886	0·853
4·277	5·781	0·289	6·03	0·933	0·912
3·004	2·277	0·114	5·97	0·962	0·951
			Mittel 6·06		

Beim Zusatz von Quecksilberchlorid werden folglich die Werte der Hydrolyse nicht kleiner, sondern grösser. Es erklärt sich dadurch, dass dieses Salz mit einem der Produkte der Hydrolyse, nämlich HCl, und überhaupt mit Chlormetallen sich verbindet[1]). Le Blanc und Noyes[2]) haben beobachtet, dass die Leitfähigkeit der Salzsäure, ihre Fähigkeit, Methylacetat zu verseifen, und die Depression ihrer Lösungen durch Zusatz von Quecksilberchlorid verringert werden, und dass folglich die Verbindung dieses Salzes mit Salzsäure in wässerigen Lösungen nicht vollständig dissociiert ist.

Ebenso wird die Hydrolyse des Chlors erhöht durch Zusatz von $HgCl_2$ zu einer schon bereiteten Lösung von HCl oder $NaCl$.

Tabelle 22.

$^1/_{20}$-norm. $HgCl_2$ und $^1/_{80}$-norm. HCl.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet
15·70	193·9	9·695	5·92	0·382	0·340
9·302	107·3	5·365	5·70	0·423	0·386
5·412	56·66	2·833	5·87	0·476	0·426
3·373	33·10	1·655	5·89	0·509	0·453
1·794	16·64	0·832	5·88	0·536	0·476
0·862	7·746	0·837	5·85	0·551	0·495
			Mittel 5·85		

[1]) Die entsprechende Litteratur findet sich in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie II, 2, 858—862.

[2]) Diese Zeitschr. 6, 385.

Tabelle 23.

$^1/_{20}$-norm. $HgCl_2$ und $^1/_{20}$-norm. $NaCl$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet
13·61	165·6	8·28	5·50	0·392	0·383
8·394	88·29	4·425	5·51	0·473	0·462
5·335	46·81	2·340	5·60	0·561	0·542
3·462	24·94	1·247	5·63	0·630	0·619
2·662	17·06	0·853	5·56	0·680	0·664
1·341	5·570	0·278	5·63	0·792	0·773
			Mittel 5·57		

Der Einfluss von Chloriden auf die Absorption des Chlors durch Wasser wurde noch von Kumpf[1]) und Goodwin[2]) untersucht. Kumpf bestimmte die Wirkung konzentrierter Chlornatriumlösungen (9·97 %, 16·01 % und 19·66 %) bei verschiedenen Temperaturen. Augenscheinlich wird das Chlor aus seiner wässerigen Lösung durch $NaCl$ aus zwei Gründen verdrängt: 1. $NaCl$ drückt die Hydrolyse des Chlors herab, und 2. verdrängt es das nichthydrolysierte Chlor, wie es auch jedes in Wasser gelöste Salz thut. Angesichts aber der grossen Konzentrationen der Lösungen lassen sich in Kumpfs Versuchen die Wirkungen dieser beiden Reaktionen nicht unterscheiden, und auch eine Umrechnung seiner Versuchszahlen giebt keine bestimmten Resultate.

Goodwin untersuchte den Einfluss auf die Absorption von Chlor und die Löslichkeit seines Hydrates der folgenden Chlormetalle: KCl, $NaCl$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $CdCl_2$, $LiCl$ und ausserdem HCl. Aber in den meisten Fällen giebt Goodwin nicht einmal die Konzentration der benutzten Lösungen an (ausser KCl, von dem 200 g in 1 Liter enthalten waren, und Salzsäure, deren spezifische Gewichte angegeben sind) und unterscheidet augenscheinlich nicht genügend genau die Grössen der Löslichkeit des Hydrats und der Absorption des gasförmigen Chlors. So kommt er u. a. zu dem seltsamen Schluss, dass das Chlorlithium stärker Chlor absorbiert, als Wasser, indessen erweist es sich, dass er für Chlorlithiumlösungen die Absorption von gasförmigem Chlor (unter gewöhnlichem Druck) und für Wasser die Löslichkeit des Hydrats (unter dessen Dissociationsdruck) untersuchte. Bei Temperaturen aber über 10°, bei denen das Chlorhydrat nicht unter einem kleineren als dem normalen Druck bestehen kann, ist die Absorption des Chlors von $LiCl$-Lösungen geringer, als durch Wasser. Die Absorption des Chlors durch Salzsäurelösungen ist bei Goodwin grösser

[1]) Wied. Ann. (Beibl.) **6**, 276 (1882).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 3039.

im Vergleich zu Wasser, denn er benutzte nur starke Lösungen: seine schwächste Salzsäurelösung hatte das spezifische Gewicht 1·046, enthielt also gegen 2³/₄ Mol. HCl im Liter.

7. Der Einfluss von Säuren auf die Hydrolyse von Chlor wurde an folgenden Säuren untersucht: Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Borsäure und endlich Salzsäure, die gleichzeitig Wasserstoff- und Chlorionen enthält. In allen Fällen stimmten die Ergebnisse der Versuche mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation überein.

Die elektrolytische Dissociation der Salpetersäure bei 0° wurde gleich der von Kohlrausch[1]) bei 18° gefundenen angenommen. In den folgenden Tabellen ist β die Menge der Milligrammionen Wasserstoff in 1 Liter Lösung.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet	Hydrolysegrad für Wasser
			Tabelle 24.			
			$^1/_{80}$-norm. HNO_3; $\beta = 12·19$.			
15·06	148·3	7·415	5·39	0·507	0·507	0·633
7·275	49·32	2·466	5·42	0·661	0·659	0·816
3·678	15·26	0·763	5·52	0·793	0·780	0·930
1·695	4·068	0·203	5·31	0·880	0·884	0·983
			Mittel 5·41			
			Tabelle 25.			
			$^1/_{40}$-norm. HNO_3; $\beta = 24·18$.			
15·17	171·4	8·57	5·39	0·435	0·436	0·631
8·640	79·44	3·972	5·41	0·540	0·539	0·777
5·378	38·92	1·946	5·51	0·638	0·626	0·876
2·962	15·17	0·758	5·53	0·744	0·734	0·952
1·349	4·32	0·216	5·32	0·840	0·845	0·989
			Mittel 5·43			
			Tabelle 26.			
			$^1/_{20}$-norm. HNO_3; $\beta = 47·54$.			
13·33	166·7	8·335	5·40	0·375	0·374	0·666
7·429	78·80	3·940	5·40	0·470	0·469	0·811
4·565	39·81	1·990	5·50	0·564	0·555	0·902
2·912	21·52	1·076	5·37	0·631	0·634	0·954
			Mittel 5·42			

[1]) Wied. Ann. 26, 161 (1885).

In allen Versuchen ist der Unterschied zwischen den beobachteten Werten der Hydrolyse und den berechneten nicht grösser, als es die Fehlergrenzen der Methode gestatten. Daraus folgt, dass die Wasserstoffionen die Hydrolyse des Chlors ganz ebenso herabdrücken, wie die Chlorionen, was auch von der Theorie der elektrolytischen Dissociation verlangt wird.

Für Schwefelsäure habe ich die elektrische Leitfähigkeit bei 0° bestimmt:

v	5	10	20	40	80	160	320	640	1280	∞
λ_0	157	165·5	179·5	192	208·5	220·7	230·6	237	238	273

Nach Kohlrausch ist die maximale Leitfähigkeit der Schwefelsäure bei 18° gleich 740 für 1 Molekül und 370 für ein Äquivalent. Wenn der Grad der elektrolytischen Dissociation bei 18° derselbe wäre, würde das Verhältnis der Leitfähigkeiten bei diesen beiden Temperaturen von der Grösse der Verdünnung nicht abhängen. In Wirklichkeit aber wurde dieses Verhältnis für $^1/_5$-norm. Säure gleich 1·256 gefunden und für $^1/_{320}$-norm. Säure gleich 1·356. Bei unendlicher Verdünnung finden wir dieses Verhältnis durch Extrapolation gleich 1·36, woraus sich die maximale Leitfähigkeit der Schwefelsäure bei 0° gleich 273 berechnen lässt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Versuchsergebnisse über den Einfluss der Schwefelsäure auf die Hydrolyse des Chlors.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet	Hydrolysegrad für Wasser
			Tabelle 27.			
			$^1/_{80}$-norm. H_2SO_4; $\beta = 9{\cdot}58$.			
16·84	166·1	8·305	5·42	0·525	0·510	0·603
7·088	42·95	2·148	5·48	0·697	0·692	0·822
4·544	20·54	1·027	5·40	0·774	0·776	0·903
3·276	11·39	0·569	5·41	0·826	0·825	0·943
1·305	3·356	0·118	5·20	0·913	0·924	0·989
			Tabelle 28.			
			$^1/_{40}$-norm. H_2SO_4; $\beta = 17{\cdot}65$.			
15·076	171·46	8·573	5·28	0·451	0·470	0·632
9·876	88·62	4·431	5·37	0·551	0·552	0·744
6·636	48·92	2·446	5·39	0·631	0·630	0·836
3·770	19·94	0·997	5·36	0·735	0·737	0·928
1·993	6·754	0·3377	5·39	0·830	0·830	0·977
1·229	3·062	0·1531	5·22	0·875	0·883	0·991

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Berechnet	für Wasser
			Tabelle 29.			
			$^1/_{20}$-norm. H_2SO_4; $\beta = 33{\cdot}0$			
15·23	188·0	9·40	5·20	0·383	0·402	0·630
8·511	87·08	4·354	5·29	0·489	0·501	0·775
5·773	50·22	2·511	5·24	0·565	0·573	0·863
2·758	16·48	0·824	5·41	0·699	0·704	0·958
1·916	9·344	0·467	5·29	0·739	0·763	0·978
			Tabelle 30.			
			$^1/_{10}$-norm. H_2SO_4; $\beta = 60{\cdot}85$.			
14·00	192·6	9·630	5·06	0·312	0·340	0·656
8·256	99·41	4·970	5·14	0·398	0·417	0·791
5·251	54·14	2·707	5·33	0·485	0·495	0·882
2·376	17·51	0·8755	5·43	0·632	0·631	0·968
1·660	10·33	0·5163	5·36	0·689	0·693	0·980
0·5967	2·08	0·1040	5·23	0·827	0·840	0·998
			Tabelle 31.			
			$^1/_5$-norm. H_2SO_4; $\beta = 115{\cdot}6$.			
13·03	200·0	10·00	4·78	0·233	0·274	0·675
7·567	105·0	5·25	5·07	0·306	0·343	0·811
4·300	51·04	2·552	5·19	0·407	0·426	0·913
2·350	22·54	1·127	5·38	0·520	0·525	0·969
1·512	12·05	0·603	5·41	0·601	0·600	0·986
0·528	2·515	0·126	5·23	0·761	0·769	0·999

In schwachen Lösungen ist die Übereinstimmung der Theorie mit dem Versuche befriedigend, für konzentriertere Lösungen aber sind einige Abweichungen zu bemerken, welche durch die verdrängende Wirkung der Säure auf nicht hydrolysiertes Chlor erklärt werden können. Die Grösse dieser Einwirkung ist unbekannt, denn die Säuren folgen nicht dem Gesetz von Setschenow.

Käufliche Trichloressigsäure wurde durch Destillation gereinigt und auf den Gehalt an Mineralsäuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3) geprüft, von denen keine Spuren gefunden wurden. Die elektrische Leitfähigkeit der $^1/_{32}$-norm. Säure bei 25° wurde = 328 gefunden; Ostwald[1]) giebt für dieselbe Konzentration die Zahl 323. Jedenfalls enthielt die von mir benutzte Säure keine Beimengung von weniger chlorierten Essigsäuren. Ihre elektrolytische Dissociation ist von Wood[2]) bestimmt worden. Meine Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 177. [2]) Diese Zeitschr. **18**, 323.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet	für Wasser
			Tabelle 32.			
		$^1/_{32}$-norm.	CCl_3COOH;	$\beta = 28{\cdot}65$.		
17·25	207·6	10·38	5·44	0·398	0·398	0·601
9·934	100·2	5·01	5·46	0·496	0·490	0·746
5·928	48·04	2·402	5·50	0·595	0·590	0·861
2·923	16·62	0·831	5·41	0·716	0·715	0·954
		Mittel	5·45			

Käufliche Dichloressigsäure aus Chloral wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt und zu den Versuchen die bei 190—190·5° siedende Fraktion benutzt. Die nach Gewicht bereitete $^1/_{32}$-normale Lösung erwies sich beim Titrieren als $^1/_{31\cdot94}$-normal. Die Leitfähigkeit derselben bei 25° wurde = 254 gefunden; für dieselbe Konzentration bestimmte sie Wood zu 252·3, Ostwald fand sie = 253·1. Der Grad der elektrolytischen Dissociation bei 0° wurde nach den Angaben von Wood berechnet.

			Tabelle 33.			
		$^1/_{32}$-norm.	$CHCl_2COOH$;	$\beta = 23{\cdot}93$.		
14·62	160·6	8·03	5·48	0·451	0·448	0·645
9·43	87·32	4·366	5·54	0·537	0·529	0·759
4·20	26·36	1·318	5·53	0·686	0·680	0·916
2·499	11·58	0·579	5·48	0·768	0·766	0·965
		Mittel	5·50			

Die elektrische Leitfähigkeit von $^1/_{32}$-norm. Monochloressigsäure bei 25° wurde gleich 71·0 und bei 0° gleich 47·5 bestimmt. Ostwald giebt für 25° die Zahl 72·4, Kortright[1]) für 0° 48·88. Zu den Versuchen wurde eine $^1/_8$-norm. Lösung benutzt; die elektrolytische Dissociation wurde nach den Angaben von Kortright berechnet.

			Tabelle 34.			
		$^1/_8$-norm.	$CH_2ClCOOH$;	$\beta = 14{\cdot}2$.		
18·31	198·6	9·93	5·43	0·458	0·449	0·585
13·24	124·6	6·23	5·51	0·529	0·525	0·672
9·292	73·62	3·681	5·53	0·604	0·598	0·763
5·214	30·04	1·502	5·48	0·712	0·710	0·884
		Mittel	5·49			

Die elektrolytische Dissociation der Essigsäure bei 0° wurde nach den Versuchen von Jahn[2]) über elektrische Leitfähigkeit bei verschie-

[1]) Americ. chem. Journ. 18, 365. [2]) Diese Zeitschr. 16, 72.



denen Temperaturen bestimmt, und die Menge der Millionen Wasserstoff in einer $^1/_8$-norm. Lösung gleich 1·48 gefunden.

Tabelle 35.

$^1/_8$-norm. CH_3COOH; $\beta = 1{\cdot}48$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet	Hydrolysegrad für Wasser
23·48	229·6	11·48	5·53	0·511	0·506	0·520
21·98	208·5	10·42	5·51	0·526	0·521	0·538
15·95	126·2	6·31	5·47	0·605	0·602	0·622
8·554	40·46	2·023	5·53	0·760	0·770	0·783
5·095	13·16	0·658	5·62	0·861	0·863	0·888
4·920	12·62	0·631	5·52	0·872	0·868	0·894
			Mittel 5·53			

Die Konstante der Hydrolyse ist etwas grösser, als in den früheren Versuchen, was seine Erklärung darin findet, dass die Essigsäure nicht hydrolysiertes Chlor stärker absorbiert als reines Wasser.

Von den nicht dissociierten Säuren wurde der Einfluss von Borsäure auf die Hydrolyse des Chlors untersucht. Nach den Angaben von Bock[1]) und Magnanini[2]) zeigt sie beinahe gar keine Leitfähigkeit und hat dementsprechend in wässeriger Lösung ein normales Molekulargewicht, wie es die Untersuchungen von Baroni[3]) über die Erhöhung des Siedepunktes und von Kahlenberg und Schreiner[4]) über die Gefrierpunktserniedrigung gezeigt haben.

Tabelle 36.

$^1/_{20}$ Mol. $Bo(OH)_3$.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Beobachtet	Hydrolysegrad Berechnet
15·16	112·0	5·60	5·39	0·631	0·632
11·20	64·54	3·227	5·40	0·712	0·712
7·567	30·16	1·508	5·36	0·803	0·805
5·897	16·85	0·8425	5·35	0·857	0·860
4·311	7·926	0·3963	5·33	0·908	0·911
3·191	3·692	0·1846	5·28	0·942	0·945
			Mittel 5·35		

Tabelle 37.

$^1/_{10}$ Mol. $Bo(OH)_3$.

17·67	146·32	7·316	5·28	0·584	0·592
13·26	90·00	4·500	5·31	0·661	0·668

[1]) Wied. Ann. 30, 631. [2]) Diese Zeitschr. 6, 58.
[3]) Diese Zeitschr. 13, 573. [4]) Diese Zeitschr. 20, 547.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Berechnet
7·994	33·25	1·662	5·34	0·792	0·795
5·839	16·82	0·841	5·29	0·856	0·862
4·415	8·448	0·4224	5·42	0·904	0·907
2·784	2·511	0·1255	5·31	0·955	0·957
			Mittel 5·33		

Tabelle 38.

$^1/_8$ Mol. $Bo(OH)_3$.

18·83	165·68	8·284	5·22	0·560	0·574
12·83	85·79	4·289	5·26	0·666	0·677
8·818	41·71	2·085	5·27	0·764	0·772
6·078	18·81	0·9407	5·25	0·845	0·854
4·966	11·678	0·5839	5·25	0·883	0·890
4·171	7·644	0·3822	5·22	0·908	0·915
			Mittel 5·25		

Die angeführten Zahlen zeigen, dass in schwachen Borsäurelösungen die Hydrolyse dieselbe ist, wie in reinem Wasser, in stärkeren Lösungen aber etwas herabgedrückt, da die Borsäurelösungen immerhin noch eine gewisse Anzahl Wasserstoffionen enthalten.

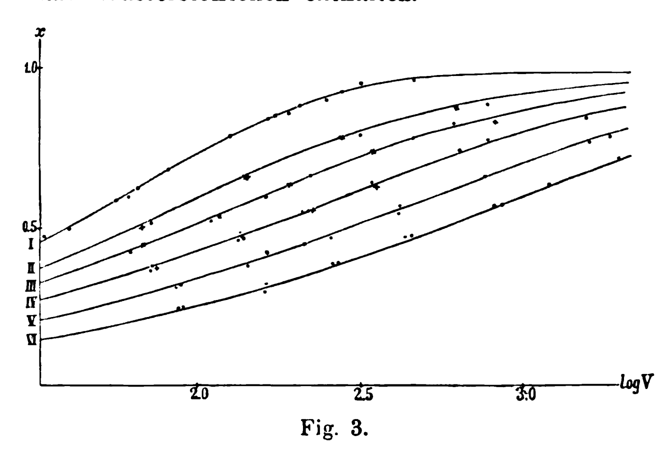


Fig. 3.

Auf Fig. 3 ist der Einfluss der zugesetzten Wasserstoff- und Chlorionen auf die Hydrolyse des Chlors graphisch dargestellt. Auf der Ordinate sind die Grössen der Hydrolysegrade angegeben, auf der Abscisse die Logarithmen der Volume der Chlormoleküle. Statt der Konzentrationen oder der Volume einer Molekel sind deren Logarithmen genommen, da widrigen Falls einzelne Teile der Zeichnung ungleichmässig erscheinen würden, nämlich der rechte Teil im Vergleiche zum linken unnormal breit sein würde. Die Linien bezeichnen die theoreti-

schen Kurven; die Kurve I stellt die Hydrolyse in reinem Wasser dar, wobei die einzelnen Punkte den beobachteten Grössen der Hydrolyse entsprechen; die Kurven II, III, IV, V und VI stellen die Hydrolyse des Chlors in $^1/_{80}$-, $^1/_{40}$-, $^1/_{20}$-, $^1/_{10}$- und $^1/_5$-norm. Lösungen von Salpetersäure oder Chloriden von Natrium und Kalium dar; die Punkte entsprechen den beobachteten Grössen der Hydrolyse in Gegenwart von Chlorionen, die Kreuze dieselben Grössen in Gegenwart von Wasserstoffionen.

8. Der Einfluss von Salzsäure auf die Hydrolyse. Der Zusatz von Salzsäure drückt die Hydrolyse des Chlors sehr stark herab, da diese Säure gleichzeitig Wasserstoffionen und Chlorionen enthält. Nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation wird die Isotherme der Chlorhydrolyse durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$kc = (A - c + a)^2 (A - c)$$

oder:

$$kv^2 = \frac{x}{1 - x} (x + av)^2.$$

wobei x den Grad der Hydrolyse anzeigt, v das Volum eines Moleküls Chlor, und a die Konzentration der Salzsäure bedeutet.

Wenn das Produkt av sehr gross im Verhältnis zu dem Grade der Hydrolyse ist (der in keinem Falle eine Einheit überschreiten kann), haben wir:

$$k = \frac{a^2 x}{1 - x}$$

und folglich:

$$x = \frac{k}{k + a^2}$$

Daraus folgt, dass die Hydrolyse des Chlors bei seiner Verdünnung mit wässeriger Salzsäure von unveränderlicher Konzentration[1]) sich einem bestimmten Grenzwert nähert, der von der Konzentration der Säure (a) und von der Konstanten der Hydrolyse (k) abhängt. Dieser Grenzwert ist um so geringer und wird um so schneller erreicht, je konzentrierter die Salzsäurelösung ist. Bei 0° z. B., wenn $k = 155{\cdot}6$, haben wir für die Hydrolyse folgende Grenzwerte:

a	6·25	12·5	25	50	100	200
lim x	0·807	0·515	0·213	0·213	0·018	0·005

Dadurch unterscheidet sich die Salzsäure wesentlich von anderen starken Säuren, welche nur Wasserstoffionen enthalten. In der That ist die Isotherme in diesem Fall:

---

[1]) wenn folglich a eine konstante Grösse ist.

$$kv^2 = \frac{x^2}{1-x}(x + av)$$

und nimmt unter den oben gegebenen Bedingungen folgende Form an:

$$kv = \frac{ax^2}{1-x}.$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Hydrolyse sich unabhängig von der Konzentration der Säuren demselben Grenzwert, nämlich der Einheit, nähert.

Die Versuche mit *HCl* bestätigen vollkommen die theoretische Isotherme. Die elektrische Leitfähigkeit der Säure bei 0° wurde gefunden:

v	40	80	160	320	640	1280[1]
λ_0	236	239	241	243	244·5	244

Wenn wir die Leitfähigkeit von *HCl* bei 0° in unendlich verdünnten Lösungen gleich 245 annehmen, können wir die Anzahl der Milligrammionen Wasserstoff und Chlor in 1 Liter Lösung berechnen; sie sind für verschiedene Konzentrationen in den folgenden Tabellen angeführt.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Hydrolysegrad Berechnet	Hydrolysegrad für Wasser
Tabelle 39. $^1/_{160}$-norm. *HCl*; $\alpha = \beta = 6·138$.						
11·16	105·4	5·27	5·44	0·533	0·524	0·712
7·224	57·48	2·874	5·50	0·601	0·595	0·818
5·000	36·44	1·822	5·33	0·636	0·643	0·887
2·713	16·34	0·817	5·32	0·700	0·708	0·958
1·302	6·072	0·3036	5·51	0·766	0·770	0·990
Tabelle 40. $^1/_{80}$-norm. *HCl*; $\alpha = \beta = 12·16$.						
10·43	130·8	6·54	5·35	0·373	0·375	0·730
4·075	44·76	2·228	5·44	0·451	0·450	0·917
2·253	23·14	1·157	5·50	0·486	0·483	0·971
1·023	10·04	0·502	5·50	0·509	0·506	0·993
0·4448	4·506	0·2253	5·31	0·494	0·508	0·998
		Mittel	5·42			
Tabelle 41. $^1/_{40}$-norm. *HCl*; $\alpha = \beta = 24·06$.						
18·58	306·0	15·30	5·43	0·176	0·180	0·577
13·08	215·6	10·78	5·29	0·176	0·190	0·670

[1]) Euler (diese Zeitschr. 21, 263) fand für $^1/_{1000}$-norm. Lösung eine etwas kleinere Leitfähigkeit, nämlich 241.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Gefunden	Berechnet	für Wasser
9·022	144·6	7·23	5·49	0·198	0·195	0·766
4·166	65·82	3·291	5·49	0·210	0·205	0·915
4·005	62·96	3·148	5·52	0·214	0·206	0·920
2·469	38·50	1·925	5·52	0·220	0·210	0·985
0·7312	11·45	0·572	5·46	0·217	0·210	0·996
0·2917	4·60	0·230	5·38	0·213	0·211	0·999

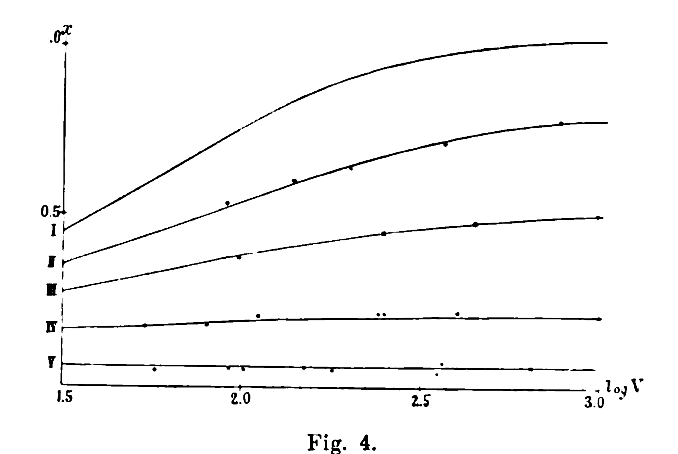


Fig. 4.

Der von der Salzsäure auf die Hydrolyse ausgeübte Einfluss ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. Die Kurve I stellt die Hydrolyse des Chlors in reinem Wasser vor, die Kurven II, III, IV und V in Gegenwart von $^1/_{160}$-, $^1/_{80}$-, $^1/_{40}$- und $^1/_{20}$-norm. HCl-Lösungen. Beim Vergleich der Figg. 3 und 4 sieht man deutlich den Unterschied zwischen den Wirkungen von Salzsäure und der anderen Säuren.

9. Die elektrische Leitfähigkeit von Chlorlösungen bei 0°. Die Leitfähigkeit sehr verdünnter Chlorlösungen erwies sich etwas grösser, als die der Salzsäurelösungen, wie aus der folgenden Versuchsreihe zu sehen ist:

v	551	1102	2204
λ_0	244	245·5	247·5

Die Erhöhung der Leitfähigkeit hängt unzweifelhaft von einer geringen elektrolytischen Dissociation der unterchlorigen Säure ab. Die maximale Leitfähigkeit des Chlors ist gleich 250 angenommen.

Die Leitfähigkeit konzentrierterer Chlorlösungen ist in den folgenden zwei Tabellen angeführt.

Diese Versuche zeigen, dass die Hydrolyse des Chlors sehr bequem auch nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt werden kann.

Tabelle 42.

v	λ_0	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Beobachtet	Hydrolysegrad Berechnet
17·18	79·6	5·44	0·318	0·317
26·00	100·3	5·43	0·401	0·400
43·23	129·5	5·36	0·518	0·521
61·23	152·3	5·37	0·609	0·612
99·0	183·0	5·31	0·732	0·739
195·0	221·1	5·44	0·888	0·884
372.7	241·4	5·52	0·966	0·960
	Mittel	5·41		

Tabelle 43.

16·2	77·2	5·45	0·309	0·306
23·47	95·2	5·45	0·381	0·378
34·50	119·1	5·57	0·476	0·465
46·07	135·2	5·41	0·541	0·537
82·43	174·3	5·48	0·697	0·691
153·6	209·9	5·39	0·840	0·840
301·7	236·0	5·48	0·944	0·842
	Mittel	5·46		

10. Einfluss von unterchloriger Säure. Derselbe wurde nur nach der Leitfähigkeitsmethode untersucht. Wie schon oben angegeben war, wurde zu diesen Versuchen zu einer bestimmten Lösung von unterchloriger Säure ein gleiches Volum einer Chlorlösung verschiedener Konzentration zugefügt, welche durch Titrieren nach dem Ermitteln der Leitfähigkeit bestimmt wurde (aus der Differenz zwischen der Gesamtkonzentration des Chlors in der angesäuerten Lösung und der vorher

Tabelle 44.

HClO bei 1°; $a = 14{\cdot}06$.

A	v	λ_0	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Beobachtet	Hydrolysegrad Berechnet	Berechnet für H_2O	Berechnet für HCl
9·46	105·7	152·7	5·51	0·599	0·599	0·763	0·355
4·847	206·3	186·0	5·52	0·729	0·729	0·898	0·395
2·94	340·2	208·3	5·62	0.817	0·810	0·956	0·422
1·986	503·5	219·3	5·49	0·860	0·862	0·978	0·445
		Mittel bei 1°	5·54				

Tabelle 45.

HClO bei 1°; $a = 25{\cdot}92$.

9·615	104	132·0	5·49	0·518	0.520	0.760	0·18
4·865	205·5	164·9	5·52	0·647	0·646	0·898	0·19
1·808	553·2	208·0	5·62	0·816	0·808	0·981	0·20
		Mittel bei 1°	5·55				

gefundenen Konzentration der unterchlorigen Säure). Aus der beobachteten Grösse der Leitfähigkeit wurde die unbedeutende Leitfähigkeit, welche der reinen unterchlorigen Säure entspricht, abgezogen.

Wie die angeführten Versuche zeigen, ist der Einfluss von unterchloriger Säure ganz übereinstimmend mit demjenigen der einzeln genommenen Ionen von Wasserstoff oder Chlor, während der Zusatz von Salzsäure auf die Hydrolyse des Chlors einen unvergleichlich grösseren Einfluss ausübt. Diese Thatsache ist nach meiner Meinung einer der überzeugendsten Beweise zu Gunsten der Theorie der elektrolytischen Dissociation.

VI. Der Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse.

1. Der Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse des Chlors wurde nach zwei Methoden untersucht: nach der Methode der Verteilung des Chlors zwischen Wasser und CCl_4 und nach der Absorptionsmethode für gasförmiges Chlor.

Im ersten Falle wurde zur Bestimmung der aktiven Masse des nicht hydrolysierten Chlors die Verteilung von Chlor zwischen CCl_4 und $^1/_5$-norm. HCl bestimmt. In der folgenden Tabelle zeigt die erste Zeile die Versuchstemperatur an, die zweite die Konzentrationen des Chlors in CCl_4; die dritte in $^1/_5$-normaler Salzsäure. Ein kleiner Teil Chlor ist in dieser Lösung hydrolysiert; in der vierten Zeile sind deshalb die Konzentrationen ausschliesslich des nicht hydrolytischen Chlors angegeben. Diese Grössen sind nach der Annäherungsmethode aus der Formel für die Hydrolyse des Chlors in Gegenwart von Salzsäure berechnet. In der fünften Zeile sind die beobachteten Grössen des Verteilungskoëffizienten (h) angegeben und in der sechsten die Verteilungskoëffizienten (h_1) des nicht hydrolysierten Chlors. Dieser Grössen bediente ich mich zur Berechnung der aktiven Massen des nicht hydrolysierten Chlors bei der Untersuchung seiner Hydrolyse.

Tabelle 46.

1.	13·4°			28·6°		38·6°		51·2°		57·5°
2.	168·5	37·94	10·25	142·9	26·01	126·1	22·64	118·0	29·1	114·0
3.	6·693	1·493	0·4025	4·75	0·8594	3·971	0·7051	3·535	0·864	3·31
4.	6·642	1·482	0·3995	4·689	0·8482	3·906	0·6935	3·459	0·8454	3·234
5.	25·18	25·41	25·46	30·10	30·28	31·76	32·11	33·38	33·68	34·44
6.	25·35	25·60	25·64	30·48	30·66	32·33	32·68	34·1	34·4	35·23

Bei denselben Temperaturen wurde auch die Verteilung des Chlors zwischen CCl_4 und reinem Wasser bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

A	C	c	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad
		Tabelle 47.		$t = 13{\cdot}4^{\circ}$.
19·07	163·4	6·441	6.79	0·662
9·891	44·5	1·738	6·78	0·825
5·939	13·63	0·5314	6·68	0·911
2·582	1·43	0·0558	6·61	0·978
			Mittel 6·71	
		Tabelle 48.		$t = 28{\cdot}6^{\circ}$.
16·37	116·3	3·709	8·04	0·767
9·733	36·55	1·192	8·05	0·877
6·008	10·88	0·3543	8·01	0·941
			Mittel 8·03	
		Tabelle 49.		$t = 38{\cdot}6^{\circ}$.
18·61	140·1	4·305	8·79	0·766
10·72	41·61	1·278	8·72	0·880
6.296	10·72	0·3279	8·66	0·975
			Mittel 8·72	
		Tabelle 50.		$t = 51{\cdot}2^{\circ}$.
17·71	113·6	3·337	9·62	0·810
10·44	33·77	0·9823	9·52	0·905
6·416	9·455	0·2739	9·46	0·958
			Mittel 9·53	
		Tabelle 51.		$t = 57{\cdot}5^{\circ}$.
19·25	133·2	3·783	9·92	0·802
9·444	25·25	0·7105	9.79	0·924
5·610	6·335	0·1778	9·67	0·969
			Mittel 9·79	

Für höhere Temperaturen erwies sich diese Methode als ungeeignet, infolge der bedeutenden Dampfspannung des Kohlenstofftetrachlorids.

Die Konstante der Hydrolyse steigt mit der Temperatur, da die Hydrolyse von Wärmeabsorption begleitet ist. Der Wärmeeffekt kann nach der Formel von van't Hoff:

$$\ln\frac{k_1}{k} = \frac{\varrho}{0{\cdot}002}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)$$

berechnet werden. Die Grösse ϱ wird in grossen Kalorien auf ein Grammmolekül ausgedrückt. Die Resultate der entsprechenden Berechnungen sind folgende:

t	0		13·4		28·6		38·6		51·2		57·5
k	155·6		302		516		663		865·5		938
ϱ		7·4		6·1		4·65		4·27		2·75	

Die Tabelle zeigt, dass die bei der Hydrolyse absorbierten Wärmemengen bei steigender Temperatur kleiner werden, und es ist zu erwarten, dass sie bei einer gewissen Temperatur gleich Null sein werden.

Nach der zweiten Methode wurde die Menge des nicht hydrolysierten Chlors durch Absorption mittels $^1/_5$- und $^1/_{10}$-normalen Salzsäurelösungen bestimmt und die aktive Masse des nichthydrolysierten Chlors, wie auch früher, aus den gefundenen Grössen nach der Annäherungsmethode berechnet. Bei der Absorption des Chlors durch Wasser bei Temperaturen über 50° wurde durch den Chlorstrom ein gewisser Anteil unterchloriger Säure verflüchtigt; deshalb wurde bei diesen Versuchen das Chlor nicht durch reines Wasser absorbiert, sondern durch eine schwache Salzsäurelösung, deren Gehalt durch Titrieren bestimmt und bei der Berechnung der Konstante der Hydrolyse berücksichtigt wurde.

In der folgenden Tabelle sind in der ersten Zeile die Versuchstemperaturen angegeben, in der zweiten der Barometerstand (B), in der dritten die Absorption des Chlors durch $^1/_5$-normale Salzsäurelösung, in der vierten die derselben entsprechenden aktiven Massen des unhydrolysierten Chlors, in der fünften und sechsten dieselben Zahlen für $^1/_{10}$-normale Salzsäure, in der siebenten die Absorption von Chlor durch reines Wasser, in der achten die Menge der dabei gebildeten Salzsäure, in der neunten der Grad der Hydrolyse, des Chlors, in der zehnten die gefundene Konstante der Hydrolyse und in der elften Zeile endlich ist dieselbe Konstante durch Interpolation aus dem nach der Verteilungsmethode gefundenen Grössen berechnet.

Tabelle 52.

1.	15·0°	25·0°	39·1°	53·6°	67·6°	83·4°
2.	749	768	763	758	753	753
3.	85·4	61·3	37·26	23·16	14·45	7·158
4.	84·72	60·6	36·64	22·65	14·09	6·979
5.	87·1	62·55	39·22	—	—	—
6.	84·5	60·5	36.83	—	—	—
7.	114·6	90·62	65·85	49·12 48·81	37·84 37·56	25·66 25·03
8.	—	—	—	1·25 2·50	1·0 1·5	1·5 2·5
9.	0·261	0·331	0·444	0·542	0·632	0·838
10.	6·81	7·65	8·80	9·72 9·60	10·11 10·13	10·29 10·30
11.	6·86	7·75	8·80	9·65	—	—

Aus diesen Zahlen lässt sich die Wärme der Chlorhydrolyse berechnen.

t	0°		15°		25°		39·1°		53·6°		67·6°		83·4°
k	155·6		316		448		686		901·5		1036		1093
ϱ		7·2		6·0		5·6		3·8		1·8		0·8	

Die Grössen dieser Tabelle stimmen ziemlich gut mit den früher gefundenen überein. Wir sehen, dass die Wärme der Hydrolyse mit steigender Temperatur stark abnimmt und zwischen 85° und 95°, wie zu erwarten ist, gleich Null sein wird.

Ausserdem, können wir auf Grund meiner Versuche die Wärmemengen, welche bei der Absorption von nicht hydrolysiertem Chlor durch Wasser absorbiert werden, nach der Gleichung:

$$\ln\frac{\lambda_2}{T_2} - \ln\frac{\lambda_1}{T_1} = \frac{\varrho}{0\cdot002}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

berechnen, wo λ_1 und λ_2 die Absorptionsgrössen von unhydrolysiertem Chlor bei irgend einem gegebenen Druck bedeuten. In der folgenden Tabelle sind in der ersten Zeile die Versuchstemperaturen angegeben, in der zweiten die Partialdrucke des Chlors (nach Abzug der entsprechenden Wasserdampfspannung); bei der Berechnung dieser Grössen wurde die Dampfspannungserniedrigung für Wasser in Gegenwart von Salzsäure und Chlor (nach dem Gesetz von Raoult) ebenfalls berücksichtigt. Die dritte Zeile zeigt die beobachtete Absorption des nichthydrolysierten Chlors an, die vierte — dieselbe Grösse, nach der Reduktion auf Normaldruck, die fünfte endlich den Wärmeeffekt der Absorption von unhydrolysiertem Chlor.

1.	15°		25°		39·1°		53·6°		67·6°		83·4°
2.	736·4		744·7		711·1		649		544·5		348·1
3.	84·72		60·6		36·64		22·65		14·09		6·979
4.	87·67		61·81		39·16		26·52		19·31		15·20
5.		6·6		6·6		6·0		5·9		4·4	

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, ändert sich die Absorptionswärme nur wenig mit der Temperatur. Ihre wahrscheinlichste Grösse bei gewöhnlicher Temperatur ist 7·1 Cal. Berthelot[1]) hatte gefunden, dass bei der Lösung von Chlor in Salzsäure 7·4 cal. ausgeschieden wurden. Bei der Absorption von Chlor durch Wasser konnte er keine konstanten Werte für die Absorptionswärme erhalten, was auch zu erwarten war, denn die Hydrolyse des Chlors ändert sich mit dessen Konzentration. Thomsen[2]) hat die Lösungswärme des Chlors, beim Lösen eines Moleküls desselben in 1000 Mol. Wasser (18 Litern), bei 18° gleich 4·87 Cal. gefunden. Nach meinen Versuchen wird der Hydrolysegrad des Chlors bei

[1]) Compt. rend. **91**, 191; Ann. chim. phys. (5) **5**, 318.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 710 (1873).

dieser Temperatur und Konzentration durch die Zahl 0·40 ausgedrückt und dabei folglich 2·4 Cal. absorbiert; die entsprechende Lösungswärme lässt sich daraus gleich 4·7 Cal. berechnen, was mit dem Ergebnisse von Thomsen ziemlich gut übereinstimmt.

Die Hydrolysewärme des Chlors kann man auch aus der Lösungswärme des nicht hydrolysierten Chlors (7·1) und den Bildungswärmen von *HCl* (39·3), *HClO* (30·0) und flüssigem Wasser (68·4) berechnen[1]):

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$

Die Wärme der Hydrolyse ist darnach gleich 6·2, was mit den Ergebnissen meiner Versuche sehr gut stimmt.

2. Die elektrische Leitfähigkeit von Chlorlösungen bei 25°. Zur Kontrolle der Zahlen, welche nach den beiden beschriebenen Methoden erhalten waren, wurde die Leitfähigkeit wässeriger Chlorlösungen bei 25° bestimmt. Für sehr verdünnte Lösungen wurde dieselbe, wie folgt gefunden.

v	306	732	1464	2928	5856
λ_{25}	392	396	396	396·5	395

Die maximale Leitfähigkeit wurde gleich 400 angenommen. Wie auch bei 0°, ist die Leitfähigkeit des Chlors etwas grösser, als diejenige der Salzsäure.

Die Resultate der Versuche mit stärkeren Lösungen sind in den beiden folgenden Tabellen gegeben.

Tabelle 53.

v	λ	$\sqrt[3]{k}$	Hydrolysegrad Beobachtet	Hydrolysegrad Berechnet
11·74	138	7·69	0·345	0·347
22·96	200·2	7·80	0·500	0·498
45·12	270	7·74	0·675	0·675
91·84	338	7·73	0·845	0·846
		Mittel 7·74		

Tabelle 54.

23·38	200	7·71	0·500	0·502
43·22	266·5	7·79	0·666	0·664
70·26	315	7·69	0·789	0·788

Zur Berechnung des theoretischen Wertes der Hydrolyse wurde die Konstante genommen, welche für diese Temperatur nach der Verteilungsmethode gefunden war: wie oben gezeigt wurde, ist sie gleich 7·75. Die Werte der Hydrolyse, welche nach der Leitfähigkeitsmethode gefunden wurden, stimmen folglich mit den nach anderen Methoden bestimmten.

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2, 102.



Ergebnisse der Untersuchung.

1. Chlor erleidet unabhängig von der Lichtwirkung unter Einfluss von Wasser eine Zersetzung (Hydrolyse) unter Bildung von Salzsäure und unterchloriger Säure.

2. Diese Hydrolyse ist eine umkehrbare Reaktion und nimmt mit steigender Temperatur zu, da sie von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

3. Bei einer Temperatur gegen 90° können die Produkte der Hydrolyse von Chlor — Salzsäure und unterchlorige Säure — voneinander getrennt werden.

4. Die besten Methoden zur Untersuchung der Chlorhydrolyse sind: die Methode der Verteilung des Chlors zwischen zweien nicht mischbaren Lösungsmitteln, die Absorption von Chlor aus der gasförmigen Phase und die Bestimmung der Leitfähigkeit. Alle drei Methoden geben übereinstimmende Resultate.

5. Die quantitative Untersuchung der Chlorhydrolyse bestätigt in allen Fällen die Theorie der elektrolytischen Dissociation und steht in einem offenbaren und unerklärlichen Widerspruch zu den alten Ansichten, nach welchen die elektrolytische Dissociation geleugnet wird.

6. Der Wärmeeffekt der Chlorhydrolyse nimmt mit steigender Temperatur ab und muss zwischen 75° und 95° gleich Null sein.

7. Die Genauigkeit der Resultate, welche bei der Untersuchung der Chlorhydrolyse nach den angeführten Methoden erhalten wurden, wird durch thermochemische Angaben bestätigt.

8. Die Verzögerung der photochemischen Zersetzung von Chlorwasser durch die Gegenwart von Chloriden hängt von dem dadurch bedingten Herabdrücken der Hydrolyse des Chlors ab. Eine ebensolche Verzögerung ist auch vom Zusatze elektrolytisch dissociierter Säuren zu erwarten.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Technol. Instituts.

Beitrag zur Diffusionstheorie.

Von

Emil Bose.

Nernst hat in seiner grundlegenden Abhandlung: „Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper“[1]), die vollständige Theorie der Hydrodiffusion von Elektrolyten gegeben und auch den Fall der Diffusion von Elektrolyten bei grösseren Konzentrationen in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen. Nernst weist hier darauf hin, dass zur völligen Durchführung der Rechnung der Dissociationsgrad der gelösten Substanz in seiner Abhängigkeit von der Konzentration bekannt sein muss.

Zweck der folgenden Zeilen soll es nun sein, zu zeigen, dass die Theorie im Falle eines zweiionigen Elektrolyten mit bekannter Dissociationskonstante zu einer ziemlich einfachen und an der Erfahrung leicht zu prüfenden Formel führt.

Betrachten wir einen beliebigen Querschnitt des Diffusionscylinders, in welchem die Konzentration des undissociierten Anteils c_u, die des dissociierten c_d und die Gesamtkonzentration $c = c_u + c_d$ ist. Dann wird der Teil c_u dem gewöhnlichen Fickschen Diffusionsgesetz folgen, der Teil c_d dagegen der Nernstschen Formel für einen vollständig dissociierten Elektrolyten. Nun wandern aber beide Teile nicht unabhängig voneinander, sondern es muss stets zwischen beiden die Beziehung bestehen:

$$K . c_u = c_d^2. \tag{1}$$

Für den undissociierten Bruchteil gilt an jeder Stelle:

$$dS_u = D_u \cdot q \cdot \frac{dc_u}{dx} \cdot dz, \tag{2a}$$

während für den dissociierten:

$$dS_d = \frac{2\,UV}{U+V} \cdot RT \cdot q\,\frac{dc_d}{dx}\,dz \text{ ist.} \tag{2b}$$

Die gesamte diffundierende Menge wird:

$$dS = dS_u + dS_d. \tag{3}$$

Um die unbekannten Grössen dc_u und dc_d zu erhalten, berechnen wir zunächst aus Gleichung (1) den Dissociationsgrad α, indem wir be-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 613 (1888).

achten, dass: $c_u = c(1-\alpha)$ und $c_d = c \cdot \alpha$ ist.

Dann wird:

$$\alpha = \frac{K}{2c}\left(\sqrt{1+\frac{4c}{K}}-1\right), \tag{4}$$

und wir erhalten:

$$c_u = c + \frac{K}{2} - \sqrt{\frac{K^2}{4}+Kc},$$

also:

$$dc_u = \left(1-\sqrt{\frac{K}{K+4c}}\right)dc. \tag{5a}$$

und ebenso:

$$c_d = -\frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4}+Kc},$$

also:

$$dc_d = \sqrt{\frac{K}{K+4c}}\,dc. \tag{5b}$$

Es ergiebt sich also für die diffundierende Menge der Ausdruck:

$$dS = D_u\left(1-\sqrt{\frac{K}{K+4c}}\right)q\frac{dc}{dx}dz + \frac{2UV}{U+V}RT\sqrt{\frac{K}{K+4c}}\cdot q\frac{dc}{dx}dz,$$

oder, wenn wir noch $D_u = W \cdot RT$ setzen:

$$dS = \left[W + \left(\frac{2UV}{U+V}-W\right)\sqrt{\frac{K}{K+4c}}\right]RTq\frac{dc}{dx}dz. \tag{6}$$

Zur Integration über c zwischen zwei Grenzflächen konstanter Konzentration schreiben wir die Gleichung in der Form:

$$\frac{1}{RTq}\cdot\frac{dS}{dz}\cdot dx = Wdc + \left(\frac{2UV}{U+V}-W\right)\sqrt{\frac{K}{K+4c}}\,dc.$$

Beachten wir nun, dass $\int_{c_1}^{c_2}\sqrt{\frac{K}{K+4c}}\,dc = \left[\sqrt{\frac{K^2}{4}+Kc}\right]_{c_1}^{c_2}$ ist, so wird das Integral:

$$\frac{1}{RTq}\frac{dS}{dz}(x_2-x_1) = W(c_2-c_1) + \left(\frac{2UV}{U+V}-W\right)\left[\sqrt{\frac{K^2}{4}+Kc_2}-\sqrt{\frac{K^2}{4}+Kc_1}\right].$$

Für stationäre Zustände wird die diffundierende Salzmenge der Zeit proportional, und so ergiebt sich:

$$S = RT.q.z\left[W\frac{c_2-c_1}{x_2-x_1} + \left(\frac{2UV}{U+V}-W\right)\frac{\sqrt{\frac{K^2}{4}+Kc_2}-\sqrt{\frac{K_2}{4}+Kc_1}}{x_2-x_1}\right];$$

setzen wir nun noch $x_2 - x_1 = l$, der Länge des Diffusionscylinders, so wird:

$$S = RT\cdot\frac{q}{l}\cdot z\left[W(c_2-c_1) + \left(\frac{2UV}{U+V}-W\right)\left[\sqrt{\frac{K^2}{4}+Kc_2}-\sqrt{\frac{K^2}{4}+Kc_2}\right]\right] \tag{7}$$

oder, wenn im speziellen Falle $c_1 = 0$ und $c_2 = c$ wird:

$$S = RT \frac{q}{l} z \left[Wc + \left(\frac{2UV}{U+V} - W \right) \sqrt{\frac{K^2}{4} + Kc} \right]. \qquad (7a)$$

Wird $K = 0$, haben wir also einen undissociierten Elektrolyten, so erhalten wir das einfache Ficksche Gesetz:

$$S_{K=0} = \underbrace{WRT}_{D} . q . \frac{c}{l} z.$$

Für $K = \infty$, entsprechend einer vollständigen Dissociation, ergiebt sich nicht die Nernstsche Formel, was sich aber dadurch erklärt, dass für sehr starke Elektrolyte die zu Grunde gelegte Formel $K.c_u = c_d^2$ nicht mehr gilt.

Für den Fall der Diffusion eines unelektrisch in zwei gleich schnell wandernde Teile zerfallenden Körpers (etwa Zerfall von Doppelmolekeln) ergeben sich durchaus analoge Formeln.

Die Formeln (7) und (7a) haben, wenn man die Klammern etwa mit D bezeichnet, äusserlich wieder die Form des Fickschen Diffusionsgesetzes, nur erscheint hier D nicht als eine der Substanz eigentümliche Konstante, sondern ist abhängig von den Endkonzentrationen; dagegen ist W eine der undissociierten Molekel individuelle Konstante von genau der gleichen Art wie U und V für die beiden Ionen.

Die experimentelle Prüfung der abgeleiteten Formeln dürfte sich leicht durchführen lassen. Als geeignete Objekte wären wohl in erster Linie einbasische organische Säuren mit passender Dissociationskonstante brauchbar, bei welchen wahrscheinlich noch W sehr nahe gleich V sein dürfte; doch auch stufenweise dissociierende Substanzen können bei geeigneter Wahl der niedrigeren Endkonzentrationen, d. h. bei genügender Zurückdrängung des weiteren Zerfalls, geeignet sein.

Hier sei z. B. auf die Weinsäure hingewiesen, für welche die Ostwaldschen Messungen der Leitfähigkeit ($K = 0{\cdot}00097$), sowie die von Abegg bestimmten Gefrierpunkte sehr verdünnter Lösungen zeigen, dass dieselbe ein guter Halbelektrolyt ist.

Da ich selbst in absehbarer Zeit kaum in der Lage sein werde, Versuche über diesen Gegenstand anzustellen, so übergebe ich diese Rechnungen der Öffentlichkeit in der Hoffnung, dass vielleicht von anderer Seite eine Prüfung dieser Formeln unternommen werden möge.

Breslau, Physikalisches Institut, 3. Juli 1899.



Ueber die die Umwandlung des Boracits begleitende Volumänderung.

Von

W. Meyerhoffer.

Vor einiger Zeit lenkte der Geheime Bergrat Klein meine Aufmerksamkeit auf die eigentümliche, von Mallard entdeckte Verwandlung des Boracits, welcher bei 261° plötzlich vom rhombischen in den regulären Zustand übergeht.[1]) Die Umwandlung zeigt sich sehr scharf vermittelst des Polarisationsmikroskrops mit Heizvorrichtung und giebt sich auch durch eine zwischen 249° und 273° eintretende Wärmeabsorption zu erkennen. Ich habe dann durch die jetzt so bequem zugängliche dilatometrische Methode diesen Vorgang weiter verfolgt, speziell um neben der Temperatur auch die dieselbe begleitende Volumänderung kennen zu lernen.

Das nicht so leicht in grösserer Menge und genügender Reinheit zu erhaltende Material, das Geheimrat Klein mir zur Verfügung stellte, wurde in einem „Mikrodilatometer“ untersucht. Etwa 0·81 g des im Stahlmörser gepulverten, getrockneten Boracits wurde in das unten geöffnete Reservoir eines thermometerähnlichen Gefässes gegeben, nachdem durch vorher eingebrachte Glaswolle dem Eindringen des Boracits in die Kapillare vorgebeugt war. Das nun fast völlig angefüllte Reservoir wurde oben abgeschmolzen und hernach nebst der Kapillare vor der Quecksilberluftpumpe mit trockenem Quecksilber angefüllt. Durch Erhitzen liess man einen Teil des Quecksilbers austreten, bis man etwa das Intervall 230° bis 290° bequem in der Kapillare beobachten konnte. Die anfänglich gewählten Kapillaren deuteten das Phänomen nur an, man ersetzte sie daher successive durch immer feinere, die stets wieder an den Stiel angeschmolzen wurden. Die endgültig gebrauchte Kapillare hatte folgende Dimensionen: 1 ccm entsprach 0·003242 g *Hg* und 1 Teilstrich 0·0002283 g *Hg*. Die angewandten Mengen Boracit erzeugten in dieser Kapillare eine Kontraktion, resp. Dilatation von im Maxi-

[1]) Journal de physique (2) **11**, 201 (1883).

mum 15 Teilstrichen[1]), während die Ausdehnung pro Grad etwa 2 bis 4 Teilstriche betrug.

Als Heizflüssigkeit wurde ebenfalls Quecksilber gewählt. Dies befand sich in einem breiteren Glasrohr, welches in einem Kupfercylinder (Rammelsbergsches Luftbad) erwärmt wurde. Auf dem Cylinder lag eine Holzplatte auf, durch deren kreisrunde Öffnung das Heizgefäss in das Luftbad tauchte.

Die Temperaturkonstanz wurde bei den meisten Versuchen mit der Hand erzielt, und zwar durch einen lediglich damit betrauten Gehilfen. Man erreichte so leicht für Zeiten von 10 Minuten Konstanzen innerhalb eines halben Grades. Bei einem Versuche in der hiesigen technischen Reichsanstalt wurde ein daselbst von Dr. Rothe[2]) konstruierter Apparat angewandt, bei welchem die Erwärmung elektrisch vorgenommen wird, und der sehr leicht Konstanzen bis zu 2 Zehntelgraden liefert.

Auf das bei diesen feinen Kapillaren notwendige Klopfen an das Thermometer, resp. Dilatometer wurde stets Rücksicht genommen.

1. Beobachtungen bei variabeler Temperatur.

Die Temperaturen sind unkorrigierte und wurden alle Minuten abgelesen.

Temperatur	Stand	
256°	41	
258	42	
258	45	
260	47	
260	51	
261½	52	
263	54	
264½	55½	
265	58	!
266½	56	!
267	53	!
267	50	!

Wie man sieht, ist keine vollkommen regelmässige Ausdehnung zu verzeichnen, wohl aber ein frappanter Rückgang zwischen 265° und 267°.

Eine andere Reihe für fallende Temperaturen:

[1]) Wegen unvollkommener Reinheit des Boracits, welcher sich u. a. im Wassergehalt zeigte, wird die aus diesen Daten berechenbare Grösse der Kontraktion wohl etwas unsicher sein, umsomehr als wir einen allmählichen Angriff des Quecksilbers zu konstatieren glaubten.

[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1899, 143.



Temperatur	Stand
268°	93
$267^1/_2$	92
$266^3/_4$	92
266	$91^1/_2$ } !
$265^1/_2$	97 }
$264^1/_2$	97
264	96
263	93
$261^1/_2$	90

zeigt jetzt bei derselben Temperatur eine ebenso frappante Ausdehnung.

2. Beobachtungen bei konstanter Temperatur.

Es wurden nunmehr eine Reihe von Bestimmungen zwecks bestimmter Einstellung bei konstanter Temperatur vorgenommen, die immer wieder die Kontraktion um 266° herum in scharfer Weise zu Tage treten liessen. Beispiele (Temp. unkorr.):

A. (Älterer Versuch mit weiter Kapillare).

Temp.	Stand	Ausdehnung pro Grad
240	32·5	
250	39·2	+ 0·7
260	46·5	+ 0·7
265	46·0	— 0·1 !
270	49·0	+ 0·6

B. (Definitive enge Kapillare).

Temp.	Stand	Ausdehnung pro Grad
252°	44	
260	61	+ 2·1
265	$72^1/_2$	+ 2·3
267	$62^1/_2$	— 5·0 !
272	76	+ 2·7
277	91	+ 3·0

Den Werten in der dritten Kolumne kann, wie früher hervorgehoben, ein quantitativer Wert nicht beigelegt werden.

Zum Zwecke einer genauen Temperaturbestimmung des Umwandlungspunktes wurde schliesslich ein Versuch in der zweiten Abteilung der Reichsanstalt durchgeführt, bei welchem Herr Grützmacher und namentlich Dr. Rothe in liebenswürdiger Weise mitwirkten. Dabei wurde die Temperatur jede Minute um 1—2 Zehntelgrade erhöht, bis die Ausdehnung aufhörte. Ein Rückgang der Quecksilbersäule wurde hier nur in sehr geringem Grade beobachtet, weil die Verbindung des herausragenden Fadens mit dem in den Thermostaten tauchenden durch ein Gasbläschen unterbrochen war, die Kapillare aber noch nicht zugeschmolzen war, was erst später als unerlässlich festgestellt wurde.

In 35 Minuten wurde die Temperatur von 260·5° auf 265·9° ansteigen gelassen. Dabei stieg das Dilatometer, wenn auch nicht regelmässig, so doch bei jeder Ablesung deutlich an, zusammen von $42^1/_4$ bis 80. Beim Übergang von 265·9° auf 266·1° erfolgte kein Anstieg mehr, und nun blieb das Niveau konstant innerhalb 13 Minuten, während welcher die Temperatur von 265·9° auf 267·8° stieg, von wo ab wieder Ausdehnung erfolgte. Die Umwandlung erfolgt somit zwischen 265·9° und 266·1°, Mittel 266·0° (unkorr.). Der genaue korrigierte Wert liegt bei 266·2°. Mit Rücksicht aber auf die schon hervorgehobene Schwerbeweglichkeit des Quecksilbers und der Gasbläschen erscheint es unangebracht, vorderhand einen näheren Wert anzugeben als **266°**, also wenig verschieden von Mallards Befund 261°.

Das wesentliche Resultat ist demnach, dass die durch Erwärmung veranlasste Umwandlung des Boracits von einer Kontraktion begleitet ist und also Druck die obige Temperatur herabsetzen wird; um wie viel lässt sich erst entscheiden, falls genügend reiner Boracit zur Verfügung steht.

Berlin-Wilmersdorf, Juni 1899.

Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. V.[1])

Allmähliche Vereinigung von Knallgas.

Von

Max Bodenstein.

(Mit 1 Figur im Text.)

War es bei den in meinen früheren Mitteilungen[2]) beschriebenen Versuchen über die Bildung von Schwefel- und Selenwasserstoff im ganzen nicht schwierig gewesen, die anscheinend komplizierten Verhältnisse aufzuklären und die Fehler festzustellen, welche zur Beobachtung der „falschen Gleichgewichte“ geführt hatten, so kann ich das Gleiche von der nunmehr zu besprechenden Arbeit über die langsame Verbrennung des Knallgases nicht behaupten. Ja ich bin selbst jetzt, nach Abschluss der Untersuchung, nicht in der Lage, anzugeben, aus welchen Gründen ich, wie ich vorwegnehmen will, gänzlich andere Resultate bei ganz analoger Versuchsanordnung erhielt wie Hélier[3]). Aber nicht nur die Aufklärung dieses Widerspruchs, sondern auch die Anstellung der Versuche selbst machte, bevor Methode und Apparate völlig ausgearbeitet waren, solche Schwierigkeiten, dass ich gern die Lösung des Problems der Zukunft überlassen hätte, wenn nicht ausser der Frage nach dem „falschen Gleichgewicht“ gewisse persönliche Beziehungen, wenn ich so sagen darf, mein Interesse für diese Reaktion rege gehalten hätten.

Die allmähliche Vereinigung des Knallgases ist im Heidelberger Universitätslaboratorium, zum Teil in der gleichen Zeit, als ich dort unter Viktor Meyers Leitung meine Dissertation über den Jodwasserstoff[4]) ausarbeitete, in so zahlreichen und mühevollen Versuchsreihen von Viktor Meyer[5]) im Verein mit Krause, Askenasy und Raum untersucht worden, dass es mir sehr reizvoll erschien, dieses Thema zu dem gewünschten Abschluss zu bringen. Inwieweit mein Wunsch sich erfüllt hat, mögen die folgenden Zeilen ergeben.

---

[1]) I—IV: Diese Zeitschr. **29**, 147. 295. 315. 429 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **29**, 315 429 (1899).

[3]) Ann. chim. phys. (7) **10**, 521 und **11**, 78 (1897): vergl. Diese Zeitschrift **29**, 155 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **13**, 56 (1894).

[5]) Lieb. Ann. **264**, 85 und **269**, 85. — Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2804.

Hélier hatte seine überraschenden Ergebnisse erhalten, indem er Knallgas durch ein erhitztes Porzellanrohr leitete, das fast gänzlich mit glasierten Porzellanstäbchen gefüllt war.[1]) Geschlossen war das Rohr beiderseits mit Platinkappen, welche, mit Chlorsilber aufgekittet, die Zu- und Ableitung des Gases gestatteten. Zur Erhitzung diente ein etwas modifizierter Verbrennungsofen, wie er in der organischen Elementaranalyse gebraucht wird, dem das Heizgas durch einen Giroudschen Druckregulator unter annähernd konstantem Druck zugeführt wurde. Die Darstellung des Knallgases geschah durch Mischung von Sauerstoff mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd im Gasometer, durch dessen Wasserstandsänderungen die Gasquanta gemessen wurden, die Analyse endlich nach dem Erhitzen durch Aufnahme des gebildeten Wassers oder der Kohlensäure in gewogene Röhrchen mit Chlorcalcium oder Natronkalk.

Das Prinzip seiner Versuchsanordnung besteht also darin, dass ein grösseres Volum, V, Knallgas durch das kleinere Volum, v, des erhitzten Porzellanrohres in konstantem Strom innerhalb der Zeit Θ gesandt wird; die Zeit ϑ, welche jedes Gasteilchen in dem erhitzten Raum zugebracht hat, ist von diesen drei Grössen abhängig, und zwar ist sie, von Korrekturen abgesehen:

$$\vartheta = \frac{\Theta . v}{V},$$

so dass sie durch Abänderung der Geschwindigkeit des Gasstromes leicht variiert werden konnte.

Diesen Arbeitsmodus Héliers habe ich, allerdings unter Beschränkung auf das Wasserstoffknallgas, bei meinen Versuchen im wesentlichen beibehalten, schon um, wenn möglich, über seine überraschenden Ergebnisse Aufklärung zu gewinnen. Doch schien mir Verschiedenes an demselben sehr verbesserungsfähig, so dass schliesslich nicht viel mehr als der Grundgedanke seiner Methode erhalten geblieben ist.

Versuchsanordnung[2]).

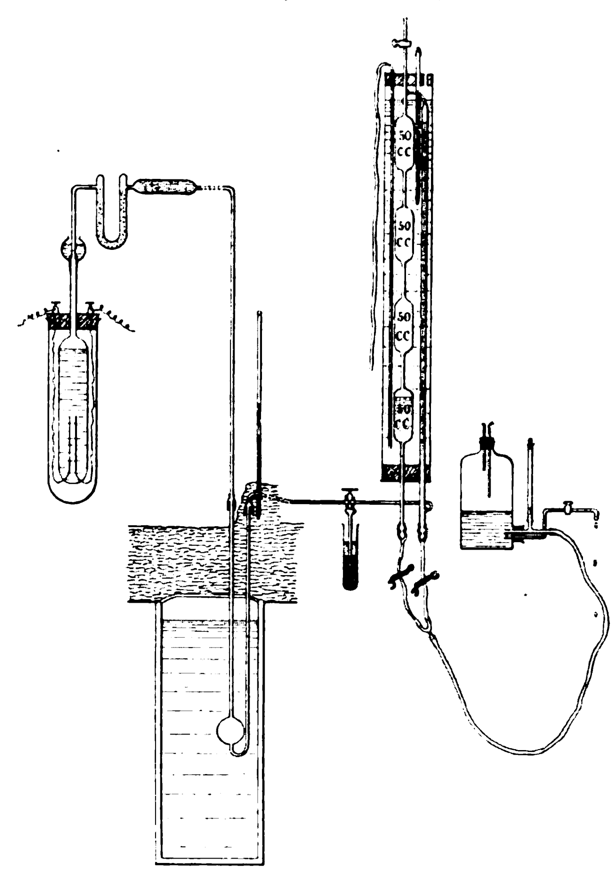
Die von Hélier benutzte Erzeugung des Knallgases durch Mischen der Gase im Gasometer ist unbequem und äusserst ungenau, sie wurde selbstverständlich durch die elektrolytische Darstellung desselben ersetzt. Der einzige Mangel der letzteren besteht in dem häufigen Auftreten von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, Verunreinigungen, deren Ausschluss

[1]) Ich möchte erwähnen, dass mich auf diese Methode, Gasreaktionen zu verfolgen, schon 1896, gleich nach Erscheinen von Héliers Veröffentlichung, mein Kollege, Dr. v. Recklinghausen, hinwies. Ich habe, damals anderweit beschäftigt, der Anregung keine Folge gegeben, bis ich schliesslich durch die Frage nach den „falschen Gleichgewichten" wieder zu einer Beschäftigung mit Héliers Arbeit gelangte.

[2]) Vergl. die nebenstehende Figur.



jedenfalls sehr erwünscht war. Nach Öttel[1]) sollen sie gänzlich ausbleiben, wenn man statt Schwefelsäure, die durch Bildung von Überschwefelsäure das Entstehen derselben verursacht, Kalilauge als Elektrolyt verwendet. Ich habe daher letztere benutzt und zudem mit möglichst geringen Stromdichten gearbeitet, indem ich Platinelektroden von 5 × 10 cm anwandte. Diese wurden ohne grosse Kosten aus recht dünnem Blech hergestellt, an welchem an den Längsrändern eine Rippe aufgebogen war. Dadurch, dass beide Elektroden, durch Schmelzglas in etwa $^1/_2$ cm Abstand verbunden, in Gefässe eingeschmolzen wurden, deren Durchmesser die Elektrodenbreite kaum übertraf, war ihre Bewegung und damit die Gefahr des Verbiegens auf ein Minimum reduziert.



Die Elektrolysierzellen hatten die bekannte von Bunsen[2]) angegebene Form, nur waren sie, der grossen Elektroden wegen, viel grösser als die üblichen; sie waren mittels Korkstopfen in Glasmäntel eingesetzt, die bei Anwendung von Strömen über ein Ampère, um einer Erhitzung der Zuleitungsdrähte vorzubeugen, mit Alkohol gefüllt wurden.

Den Strom lieferten 15 Cupronelemente von Umbreit und Matthes in Leipzig, da die Akkumulatorenbatterie des Instituts, die häufig anderweit, auch für hochgespannte Ströme benutzt wurde, hierfür nicht zu verwenden war; seine Regulierung bewirkte ein einfacher Widerstands-

---

[1]) Elektrochemische Übungsaufgaben. Halle 1897. Seite 5.

[2]) Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877. Seite 77.

kasten, der in der üblichen dekatischen Folge Widerstände von je annähernd 10—500 Ohm enthielt. Die Widerstandsdrähte waren nur der Länge nach abgemessen[1]), auf Glasröhrchen aufgewickelt und beiderseits an dicke Kupferdrähte gelötet; diese tauchten in Quecksilbernäpfchen, welche entweder durch den Widerstand oder durch Kupferbügel verbunden werden konnten. Kleinere Widerstände als 10 Ohm gestatteten, ein Porzellanrohrrheostat von Ohl und Diederichs in Hanau[2]) einzuschalten.

Das entwickelte Knallgas passierte nach dem Verlassen der Elektrolysierzelle zunächst ein Chlorcalciumrohr, wo es oberflächlich getrocknet wurde, dann ein ganz mit Scheibchen von feinstem Messingdrahtnetz gefülltes Röhrchen, das etwaige Explosionen nicht in die Zelle zurückschlagen liess, und gelangte nunmehr in das erhitzte Porzellanrohr.

Solcher Rohre hatte mir die Königliche Porzellanmanufaktur in Berlin in sehr entgegenkommender Weise fünf Exemplare angefertigt, in vier verschiedenen Formen[3]), und zwar 1. eine Kugel von etwa 5 cm Durchmesser, mit möglichst engem (2 mm Durchmesser) Zu- und Ableitrohr, 2. ein U-Rohr von etwa 1·5 cm Durchmesser und je 20 cm Länge der Schenkel, mit ebensolchen Ansatzrohren, 3. zwei Schlangenrohre von 2 mm lichter Weite, die in $11^1/_2$ Windungen im ganzen etwa $1^1/_2$ m Rohrlänge enthielten, und endlich 4. ein U-Rohr ganz aus dem 2 mm lichtweiten Rohr.

Ich hatte diese Formen herstellen lassen, um Volum und Oberfläche der Gefässwände zu variieren und gleichzeitig die bei Héliers Apparat erforderliche, sehr bedenkliche Verkittung von Porzellan und Platinteilen zu vermeiden. Die Rohre waren innen und aussen glasiert und haben sich trotz sehr langer Einwirkung der hohen Temperatur und unvermeidlicher Spannungen vorzüglich bewährt.

Ihre Reinigung geschah im allgemeinen durch längeres Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure und gründliches Auswaschen; nur das zweite Schlangenrohr, unten als Rohr II bezeichnet, wurde ohne diese Reinigung, nur mit Wasser ausgewaschen, verwendet, um den Einfluss der Reinigung kennen zu lernen; es zeigte sich fast doppelt so wirksam, als das mit Salpetersäure behandelte, ein Unterschied, auf den ich unten zurückkommen will.

---

[1]) In dieser Form gegen sehr billigen Preis von H. Elbs, Freiburg i. Br., geliefert.

[2]) Zeitschrift für Elektrochemie 5, 226 (1898/1899).

[3]) Abbildungen im Katalog vom 1. Januar 1899, Seite 72.



Die Erhitzung der Rohre geschah in einem Bleibad, dessen Temperatur auf etwa 1° genau konstant erhalten werden konnte, und dessen Beschreibung ich im nächsten Kapitel dieser Mitteilungen im Zusammenhang mit der der übrigen Thermostaten folgen lassen will. Sie tauchten bis 20 cm unter ihren oberen Enden in das Blei ein, kurz oberhalb der Oberfläche des letzteren passierten sie einen Asbestdeckel und darüber eine etwa 12 cm dicke Schicht von losen Asbeststücken, aus der nur noch etwa 5 cm weit die Zu- und Ableitrohre herausragten.

Die gasdichte Verbindung der letzteren mit den gläsernen Teilen der Knallgasleitung machte einige Schwierigkeiten. Die Austrittsstelle musste natürlich — durch ein Dach von Asbest — so warm gehalten werden, dass sich das gebildete Wasser nicht dort kondensieren konnte, um in die erhitzten Rohre zurückzufliessen, und dieser Umstand bewirkte schnelles Brüchigwerden der benutzten Kautschukverbindungen. Kleine weitere Glasröhrchen, die auf der einen Seite mit den gläsernen Leitungsrohren verschmolzen, auf der anderen mittels winziger Gummi- oder Korkstopfen über die Porzellanrohre geschoben wurden, gaben schliesslich nach häufig wiederholtem Firnissen gute und trotz der Temperatur von etwas über 100° wochenlang zuverlässige Verschlüsse.

Die Porzellanrohre verliess nun ein Gemisch von Knallgas und Wasserdampf, dessen Zusammensetzung bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nur von der Geschwindigkeit des Gasstromes abhängig war und deshalb, nachdem der letztere eine gewisse Zeitlang gleichmässig im Gange war, eine konstante wurde. Um also das Verhältnis des gebildeten Wassers zum unverbundenen Knallgas zu ermitteln, war es nicht erforderlich, am Schluss des Versuchs die Porzellanrohre abzukühlen — was mit hinreichender Geschwindigkeit doch nicht hätte geschehen können — und das in ihnen noch vorhandene Knallgas und den gebildeten Wasserdampf völlig in Messvorrichtungen überzuführen; es genügte vielmehr, eine beliebige Quantität des Gasgemisches herauszugreifen und zu analysieren. Um dies zu ermöglichen, waren hinter den Porzellanrohren in der Leitung Dreiweghähne angebracht; sie gestatteten, das Gemisch von Knallgas und Wasserdampf entweder durch etwas Sperrwasser ins Freie entweichen zu lassen oder in die zur Analyse bestimmten Vorrichtungen zu überführen [1]).

[1]) Um bei dem immerhin heiklen Verschluss, den Dreiweghähne geben, zumal wenn bei jeder Umstellung Wasser zwischen das Schmiermittel geraten kann, ein Entweichen der Gase während des Versuchs zu verhindern, war der „Schwanz" des Hahnes nicht, wie üblich, durch eine Verlängerung des Hahnstopfens, sondern durch eine des Hahnmantels gebildet und wurde während des Versuchs durch Quecksilber verschlossen.



Durch diesen Arbeitsmodus wurden also zwei wesentliche Vorteile gewonnen; erstens war es möglich, den Betrieb des Apparats zu einem völlig kontinuierlichen zu gestalten, was unbedingt erforderlich erschien, da die Abkühlung und das Wiederanheizen des Bleibades zwischen je zwei Versuchen gänzlich undurchführbar gewesen wäre. Andererseits aber war der Anfang und das Ende eines jeden Versuchs ausserordentlich scharf definiert: die Umstellung der Dreiweghähne konnte in so kurzer Zeit ausgeführt werden, dass dieselbe gegenüber der meist recht ausgedehnten Gesamtdauer eines Versuches absolut nicht in Betracht kam; und da ich die Absicht hatte, Geschwindigkeitsmessungen anzustellen, so war die Erfüllung dieser Bedingung ebenfalls durchaus wesentlich.

Zur Feststellung des Wasserdampfgehaltes des austretenden Gases wog ich nun zuerst bei einigen orientierenden Versuchen das gebildete Wasser in Chlorcalciumröhren, und mass das unverbundene Knallgas durch Wägung verdrängten Wassers, später durch Einschaltung eines Silbervoltameters in den Stromkreis. Die Wägung des geblildeten Wassers war aber sehr unbequem und erforderte schon recht erhebliche Wassermengen um einigermassen genau zu sein, die Bestimmung des Knallgases mit dem erwähnten Hilfsmittel war ebenfalls völlig ungeeignet, und es ist daher bei allen unten beschriebenen Versuchen ein anderes analytisches Verfahren benutzt, das sehr bequem war und hinsichtlich seiner Genauigkeit leider die der Versuche selbst weit übertraf. Es war das folgende:

In den gleichen Stromkreis wurden hintereinander drei der vergrösserten Bunsenschen Elektrolysierzellen eingeschaltet. Der Gasstrom von zweien ging durch Porzellanrohre[1]), der der dritten über den Ofen hinweg in Gasmessapparate von der Form, wie sie Bleier[2]) in zahlreichen Modifikationen einer von Hempel[3]) gegebenen Idee in der letzten Zeit empfohlen hat, Kombinationen von mehreren Pipetten (im vorliegenden Fall vier à 50 ccm) mit einer Bürette (à 50 ccm, in $^1/_{10}$ geteilt), welche gestatteten, erheblichere Gasquanta mit der Genauigkeit der Bürettenablesung zu messen. Die drei hintereinander geschalteten Elektrolysierzellen entwickelten nun nach dem Faradayschen Gesetz natürlich die gleiche Menge Knallgas; in den beiden Porzellan-

---

[1]) Ich wandte immer gleichzeitig zwei erhitzte Porzellanrohre von verschiedener Form an, um einmal die Hitze des Ofens mehr auszunutzen, und andererseits eine Vergleichung beider vornehmen zu können.

[2]) Z. B. Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2759 (1897).

[3]) Bleier, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2513 (1898).

rohren wurde ein Teil desselben vereinigt; die Differenz der beiden ersten Messrohre gegen das dritte, das als Knallgasvoltameter fungierte, ergab direkt das gebildete Wasser.

Um diese äusserst bequeme Art der Analyse exakt zu gestalten, waren indes verschiedene Vorsichtsmassregeln nötig: Die Volumina der drei Leitungen, von den Zellen bis zu den Messrohren wurden gleich gemacht — natürlich abgesehen von den Porzellanrohren, die keinen Temperaturdifferenzen unterworfen waren —, damit Schwankungen der gemeinsamen Zimmertemperatur nicht aus einem grössere Gasmengen in die Messrohre treiben konnten, als aus den anderen; um Temperaturdifferenzen zwischen den drei Elektrolysierzellen und Leitungen zu vermeiden, waren dieselben ganz parallel angeordnet; aus demselben Grunde standen die drei Messrohre unmittelbar nebeneinander; sie waren ausserdem von Wassermänteln umgeben, welche, durch hindurchgeblasene Luft kräftig umgerührt, niemals eine Temperaturdifferenz von mehr als $^1/_{10}{}^0$ untereinander zeigten. Um das Knallgas in den Leitungen stets unter Atmosphärendruck zu halten, mündeten die letzteren nicht wie üblich oben in die Messrohre ein, sondern unten in die Bürette, während in gleicher Höhe dieser Eintrittsstelle des Gases die Wasseroberfläche der zugehörigen Niveauflasche sich befand; und um schliesslich Drucksteigerungen durch das allmählich in die Niveauflaschen fliessende Wasser zu vermeiden, waren an denselben durch Hähne verschliessbare Röhrchen angebracht, durch die das einlaufende Wasser abtropfen konnte. Endlich wurde, um der Absorption des Knallgases in dem Sperrwasser vorzubeugen, nur mit Knallgas gesättigtes Wasser verwandt, das in den Niveauflaschen durch fortwährend darüberströmendes Knallgas gesättigt erhalten, und dessen Verbrauch stets aus gesättigtem Wasser ersetzt wurde. Das hierzu nötige Knallgas wurde durch den Strom des Instituts oder ein paar Bunsenelemente aus Kalilauge zwischen Nickelelektroden erzeugt, passierte die drei Niveauflaschen und die Flasche mit dem Vorratswasser, um dann durch eine ganz niedrige Wassersäule ins Freie zu entweichen.

Es erübrigt noch, eine Vorrichtung zu erwähnen, die gestattete, einen Wasserstoff- oder Sauerstoffüberschuss dem „normalen“ Knallgas beizumischen; dieselbe bestand in einer Elektrolysierzelle, welche die beiden Elektroden getrennt in zwei vertikalen Rohren enthielt, die durch ein engeres V-förmiges miteinander verbunden waren; die Zelle wurde hinter die anderen drei in den Stromkreis geschaltet und war so mit den Knallgasleitungen, die zu den Porzellanrohren führten, verbunden, dass in die eine der Wasserstoff, in die andere der Sauerstoff eintrat,

während durch Wenden der Stromrichtung in der Zusatzzelle die beiden Gase leicht vertauscht werden konnten.

Dadurch, dass diese Zusatzzelle sich im gleichen Stromkreis wie die anderen drei befanden, waren die in ihr erzeugten Gasquanta natürlich den entsprechenden in den Hauptzellen gleich, und es resultierten in den gemeinsamen Leitungen die Gemische:

$$2H_2 + 2O_2 \text{ oder } 4H_2 + O_2.$$

Diese Anordnung schien mir bequemer als Nebenschaltung der Zusatzzelle, weil dadurch ohne weiteres die bezeichneten, auch für die Berechnung sehr bequemen einfachen Gemische erhalten wurden, und die Notwendigkeit einer genauen Kenntnis der Widerstände in den parallelen Leitungen umgangen wurde.

Damit glaube ich nun aber die wesentlichen Teile des benutzten Apparats beschrieben zu haben: es erhellt aus dem vorstehenden, dass er sich allmählich recht kompliziert gestaltet hat. Rechnet man nun zu den Schwierigkeiten, die eine derartige Anordnung mit sich bringt, noch diejenigen, welche die Konstanthaltung und Messung der Temperaturen von 500—700°, involviert, so wird es verständlich erscheinen, wenn anfangs fast niemals alle Teile der ganzen Versuchsanordnung gleichzeitig befriedigend funktionierten. Nachdem indes die Mehrzahl der auftretenden Fehler etwa im Laufe zweier Monate erkannt und beseitigt worden war, war das Arbeiten mit dem Apparat recht bequem, und die Ausführung zahlreicher Versuche ohne erhebliche Mühe durchführbar.

Der Gang eines solchen gestaltete sich nunmehr sehr einfach; es wurde mit Vorschaltung eines geeigneten Widerstandes Knallgas entwickelt, das in den Leitungen 1 und 2 nach Passieren der Porzellanrohre und in drei direkt durch den Dreiweghahn ins Freie entwich. Die Durchleitung wurde eine Zeitlang im Gange gehalten, und die Luft oder das von früheren Versuchen herrührende Gasgemisch aus den Porzellanrohren verdrängt, und zwar, in dem bei Gasanalysen im allgemeinen üblichen Grade, nicht bis zu der extremen Vollständigkeit, wie sie etwa Bunsen und Roscoe bei ihrer Chlorknallgasuntersuchung[1]) oder Victor Meyer[2]) beim Knallgas selbst erforderlich gefunden hatten. Inzwischen waren die Messrohre bis zum Nullpunkt mit Wasser gefüllt worden, und es konnte nunmehr der Versuch durch Umstellen der drei Dreiweghähne begonnen und sich selbst überlassen werden, auch über Nacht, ohne dass sich dabei irgend welche Missstände gezeigt hätten.

[1]) Ostwalds Klassiker 34. [2]) Lieb. Ann. 264, 85; 265, 85.



War das Messrohr 3, in welchem sich natürlich das meiste Knallgas sammelte, annähernd gefüllt, so wurden die Hähne wieder gedreht, und der Versuch war bis auf die Messung der Gase, über die wohl nichts weiter zu sagen ist, beendet.

Ermittelung der Versuchsdaten.

Um aus diesen Beobachtungen nun die für die Berechnung der Versuche nötigen Data abzuleiten, muss ich vorausschicken, dass ich, wie ich schon erwähnte, Héliers Resultate in keiner Weise wieder erhalten konnte. Das Knallgas verband sich vielmehr bis zum völligen Verbrauch der Elemente, und meine Versuche waren daher durchgehends Geschwindigkeitsmessungen. Zu ihrer Berechnung war also die Kenntnis der gebildeten Wassermenge, der Zeit der Erhitzung und der anfänglichen Konzentration der reagierenden Elemente erforderlich.

Am einfachsten gestaltete sich natürlich die Ermittelung der ersteren Grösse: sind v_1, v_2 und v_3 die in den drei Messrohren gesammelten Knallgasvolumina, so ist bei Anwendung von „normalem" Knallgas direkt

$$\frac{v_3 - v_1}{v_3} = x_1 \text{ und } \frac{v_3 - v_2}{v_3} = x_2,$$

die Menge des gebildeten Wassers bezogen auf die benutzte Menge Knallgas, oder mit anderen Worten der vereinigte Bruchteil der angewandten Elemente.

War dagegen etwa in 1 ein Wasserstoffüberschuss vorhanden ($4H_2 + O_2$) und in 2 ein solcher von Sauerstoff ($2H_2 + 2O_2$), so hätten, wenn gar keine Vereinigung stattgefunden hätte, austreten müssen aus 1: $^5/_3\, v_3$, aus 2: $^4/_3\, v_3$, während das der Vereinigung fähige Gasvolumen wieder durch v_3 gegeben ist. Das ergiebt für

$$\text{das Gasgemisch } 4H_2 + O_2 : x_1 = \frac{^5/_3\, v_3 - v_1}{v_3}$$

$$\text{und für das Gemenge } 2H_2 + 2O_2 : x_2 = \frac{^4/_3\, v_3 - v_2}{v_3}$$

Der Umstand, dass die Gase bei wechselndem Barometerstand, Wasserdampfgehalt und Temperatur gemessen wurden, geht, da diese Data für die drei Messrohre gleich sind, nicht in die Rechnung ein.

Auch die Feststellung der Anfangskonzentration der reagierenden Elemente war ziemlich einfach: bei Anwendung von „normalem" Knallgas tritt in die Porzellanrohre ein Gas ein, welches nach $2H_2 + O_2$ aus zwei Volumteilen Wasserstoff und einem Volumteil Sauerstoff besteht; es wird auf T^0 erhitzt und dehnt sich dabei aus, ohne seinen

Druck zu ändern, der ja dem Barometerstand b gleich ist. Setze ich wie üblich, die Normalkonzentration (0°, 760 mm) = 1, so ist die Konzentration des Sauerstoffs $(O_2) = {}^1/_3 C$ und die des Wasserstoffs $(2H_2) = {}^2/_3 C$, wo $C = \frac{b}{760} \cdot \frac{1}{1+\alpha T}$ ist. Für das Gas $(4H_2 + O_2)$ ergiebt sich in derselben Weise für die Konzentration des Sauerstoffs ${}^1/_5 C$, für die des Wasserstoffs ${}^4/_5 C$, und für $(2H_2 + 2O_2)$ natürlich für jede ${}^2/_4 C$.

Komplizierter gestaltete sich die Berechnung der Erhitzungszeit ϑ. Dieselbe ist zu definieren als die Zeit, welche jedes Teilchen des durchgeleiteten Gases in dem erhitzten Rohre sich aufgehalten hat; sie ist daher abhängig vom Volum des Rohres, von der Dauer der Durchleitung und umgekehrt von der Menge durchgeleiteten Gases, also:

$$\vartheta = \frac{V \cdot \Theta}{v_3},$$

wo V das Volum des Porzellanrohres, Θ die Dauer des Versuchs — der Durchleitung — und v_3 das im Messrohr 3, dem Voltameterrohr, gesammelte Gasvolum bedeutet, Alle diese Grössen bedürfen aber noch merklicher Korrekturen.

Was zunächst das Gefässvolum anlangt, so wurde dasselbe bestimmt, indem die Rohre bis zu der Höhe, bis zu welcher sie später im Blei standen, mit luftfreiem Wasser ausgewogen wurden.

Die Erwärmung bis zur Temperatur T vermehrte es auf $v_T = v_0 \cdot (1 + 3\beta T)$, wo β der von Holborn und Wien[1]) zu 0·0000044 bestimmte lineare Ausdehnungskoëffizient des Berliner Porzellans ist. v_3 ist das bei Zimmertemperatur t und dem Barometerstand b in feuchtem Zustande also mit dem Wassergehalt e_t gemessene Gasvolum. In dem heissen Porzellanrohr hat es natürlich einen viel grösseren Raum eingenommen, und den Wassergehalt e_t hat es erst dem Sperrwasser im Messrohr entnommen; wegen dieser beiden Grössen ist daher eine Korrektur erforderlich, nicht dagegen wegen des Barometerstandes, da man von dessen Änderungen während der Versuchsdauer absehen kann. Es ist also zu setzen:

$$(v_3)_T = (v_3)_t \cdot \frac{1+\alpha T}{1+\alpha t} \cdot \frac{b - e_t}{b}.$$

Es würde daher nach Ausführung dieser beiden Korrekturen[2]) die Erhitzungszeit sein:

---

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1892, 296.

[2]) Diese Korrektur wurde nur je einmal für jede Versuchsreihe berechnet, da die Werte von T natürlich gar nicht, von t, b und e_t nur sehr unbedeutend innerhalb derselben variierten.



$$\vartheta = \frac{\Theta . V_0 . (1 + 3\beta T).(1 + \alpha t).b}{v_3 (1 + \alpha T).(b - e_t)}.$$

Dieser Ausdruck würde nun die Zeit darstellen, welche jedes Gasteilchen in den Porzellanrohren zugebracht hätte, wenn die Wasserbildung ohne Volumänderung vor sich ginge. Das ist aber bekanntlich nicht der Fall; es ist daher wegen der stattfindenden Kontraktion noch eine Vergrösserung des obigen ϑ vorzunehmen. Drei Volumina Knallgas liefern zwei Volumina Wasser; also die Kontraktion ist abhängig von der Menge gebildeten Wassers und wäre aus dieser unter Benutzung der für den Vorgang gültigen Geschwindigkeitsgleichung abzuleiten. Da aber letztere gerade die erst zu ermittelnde Beziehung darstellt — und zudem zur Umgehung der umständlichen Rechnung, die nach Auffindung der Reaktionsgleichung durch Vorversuche immerhin durchführbar gewesen wäre —, habe ich jeweils das für $\frac{\vartheta}{2}$ gültige $x_{\vartheta/2}$ graphisch aus sämtlichen Versuchen einer Reihe ermittelt und mit diesem Werte die Zeit der Erhitzung korrigiert; es ist daher — da die Kontraktion $^1/_3$ des Volumens beträgt —

$$\vartheta_{\text{korr.}} = \vartheta_{\text{unkorr.}} \times (1 + {}^1/_3\, x_{\vartheta/2}).$$

Ganz streng ist diese Ableitung natürlich nicht, aber sie genügte völlig bei der Unsicherheit, die den Versuchen leider infolge anderer nicht auszuschliessender Fehlerquellen anhaftete[1]).

Fehlerquellen.

Die letzteren bestanden hauptsächlich in der Unmöglichkeit, eine scharfe Grenze zwischen dem erhitzten und nicht erhitzten Teil der Porzellanrohre herzustellen, und zweitens in der unvermeidlichen Diffusion innerhalb der strömenden Gase, welche eine scharfe Definition der Erhitzungszeit ebenfalls ausschloss. Beide Fehler wären auf ein Minimum zu beschränken gewesen, indem das Volum der Heizräume dem der Ansatzrohre gegenüber sehr gross gemacht worden wäre, und ich hatte mir auch aus diesem Grunde noch ein anderes erheblich grösseres Rohr anfertigen lassen. Es zeigte sich indes, dass nicht nur das Volum des Erhitzungsgefässes, sondern in noch höherem Masse seine Oberfläche

---

[1]) Für die Versuche mit $4H_2 + O_2$ und $2H_2 + 2O_2$ ergaben sich natürlich etwas modifizierte Ausdrücke sowohl für ϑ selbst, wie für die Korrektur, und zwar $\vartheta = {}^3/_5$ (bezw. $^3/_4$)$.Z$, wenn Z den oben für ϑ benutzten Ausdruck bedeutet, und die Korrektur $[1 + {}^1/_5$ (bezw. $^1/_4$) $x_{\vartheta/2}]$, was wohl nicht näher ausgeführt zu werden braucht.

die Reaktion beeinflusste, und um diese gegen die der Zu- und Ableitrohre sehr gross zu gestalten, hätte es komplizierter neuer Gefässe bedurft, die in hinreichend kurzer Zeit nicht mehr zu beschaffen waren.

Ich muss daher das Vorhandensein dieser Fehlerquellen, besonders der zweiten, die sich in oft recht unliebsamer Weise in den unten wiedergegebenen Versuchen bemerkbar macht, konstatieren, ohne dass ich vermocht hätte, ihren Einfluss zu eliminieren, der sich natürlich nur in unregelmässigen Abweichungen, nicht in einem bestimmten Sinne äussert.

Ergebnisse der Versuche.

Ich könnte nunmehr dazu übergehen, die mit der geschilderten Versuchsanordnung gewonnenen Resultate mitzuteilen, und zwar möchte ich das Material in vier Gebiete gliedern. Das erste würde die Versuche umfassen, die angestellt wurden, um die herrschende Reaktionsgleichung aufzufinden, bei Temperaturen, in welchen eine ruhige Vereinigung des Knallgases stattfindet; das zweite diejenigen, die sich mit dem Zusammenhang zwischen der Gefässform und der Reaktionsgeschwindigkeit beschäftigen.

Die Wirkung der Temperatursteigerung auf die Reaktionsgeschwindigkeit würden die beiden übrigen Teile der nachfolgenden Zeilen behandeln, und zwar zunächst die Versuche, welche das allmähliche Übergehen der ruhigen Vereinigung zur Explosion zum Gegenstande hatten, und endlich diejenigen, die den Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit rechnerisch festzulegen bezweckten.

Ermittelung der Reaktionsgleichung.

Sieht man davon ab, dass bei der Knallgasvereinigung etwa „falsche Gleichgewichte" auftreten könnten, so ist nach der chemischen Gleichung:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

zu erwarten, dass, da drei Moleküle sich am Vorgang beteiligen, derselbe nach einem Gesetz der dritten Ordnung verlaufen würde. Allerdings hat es sich sehr oft gezeigt, dass an Stelle von erwarteten Vorgängen der dritten Ordnung solche niederer Ordnung auftraten, so dass die Zahl der ersteren, die bisher bekannt geworden sind, nur eine sehr geringe ist[1]).

---

[1]) Polymerisation von Cyansäure: van't Hoff, Études Seite 90. — Umwandlung von Kaliumhypojodid: Schwicker, diese Zeitschr. **16**, 303 (1895). — Reaktion zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür: Noyes, diese Zeitschr. **16**, 546 (1895) und zwischen Silberacetat und Natriumformiat: Noyes und Cottle, diese Zeitschrift **27**, 579 (1898).



Immerhin war zunächst auf einen solchen Rücksicht zu nehmen, und es war mir daher sehr willkommen, dass die Gleichungen für denselben, lange bevor experimentelle Beispiele bekannt waren, von Fuhrmann[1]) abgeleitet worden sind, so dass ich mich hier begnügen kann, die dort gegebenen Formeln anzuführen.

Der allgemeinste Fall einer trimolekularen Reaktion, bei dem drei verschiedene Molekülgattungen reagieren, wäre gegeben durch:

$$\frac{dy}{d\vartheta} = k.(a-y).(b-y).(c-y), \tag{1}$$

wo a, b, c die drei Anfangskonzentrationen und y die von jeder Molekülgattung verschwundene Menge bedeutet; im vorliegenden Falle sind nur zwei Substanzen vorhanden, H_2 und O_2, so dass unter allen Umständen $b = c$ wird, wenn b die Konzentration des einen, c die des anderen H_2-Moleküls bedeutet, und die Gleichung (1) die Form annimmt:

$$\frac{dy}{d\vartheta} = k.(a-y).(b-y)^2. \tag{2}$$

In der überwiegenden Mehrzahl der Versuche wurde aber ein Knallgas benutzt, wie es direkt durch die Elektrolyse in einer Zelle erzeugt wurde, „normales“ Knallgas, dessen Zusammensetzung der Formel

$$2H_2 + O_2$$

entsprach. In diesem ist natürlich die Konzentration jedes der beiden H_2-Moleküle auch gleich der der O_2-Moleküle; demnach wird $a = b = c$, und die Gleichung (1) ergiebt:

$$\frac{dy}{d\vartheta} = k.(a-y)^3. \tag{3}$$

Alle diese Gleichungen sind von Fuhrmann integriert worden, und zwar giebt er für (3) die Form:

$$k = \frac{y(2a-y)}{2a^2\vartheta.(a-y)^2},$$

y und a müssen natürlich in gleichen Massgrössen ausgedrückt sein, etwa in Bruchteilen der Normalkonzentration. a hatte ich bereits bei der Ermittelung meiner Versuchsdaten (siehe S. 674) in diesem Masse dargestellt, nicht dagegen y. Statt desselben hatte ich vielmehr mit x den Bruchteil bezeichnet, der von jeder Molekülgattung sich verbunden hatte, es war also bezogen worden auf die Anfangskonzentration der letzteren $= a$, während oben y den umgewandelten Bruchteil der Normalkonzentration darstellt; es ist deshalb

$$y = xa,$$

[1]) Diese Zeitschr. 4, 89 (1889).

und die Gleichung ergiebt:

$$k = \frac{x \cdot a \cdot (2a - xa)}{2a^2 \vartheta \cdot (a - xa)^2}$$

$$k = \frac{x \cdot (2 - x)}{2a^2 \vartheta \cdot (1 - x)^2} \tag{I}$$

also eine recht einfache Form.

Aber auch für den Fall, dass die Elemente nicht in dem Verhältnis im Reaktionsgemisch vorhanden sind, wie sie sich zu Wasser vereinigen, lieferte diese Ausdrucksweise für x im Verein mit den gewählten Verhältnissen von Wasserstoff und Sauerstoff recht bequem anwendbare Formeln. Aus Gleichung (2) erhielt Fuhrmann bei der Integration:

$$k \frac{1}{(a-b)^2 \vartheta} \cdot \left[\frac{(a-b) \cdot y}{b \cdot (b-y)} + \ln \frac{a \cdot (b-y)}{b \cdot (a-y)} \right]. \tag{4}$$

Nun verwandte ich infolge meiner Versuchsanordnung Gemische von:

$$4H_2 + O_2 \text{ und } 2H_2 + 2O_2.$$

Es ist daher im ersten Fall:

$$b = 2,\ c = 2,\ a = 1, \text{ also } b = 2a,$$

im zweiten dagegen:

$$b = 1,\ c = 1,\ a = 2, \text{ mithin } a = 2b.$$

Für den ersten (Wasserstoffüberschuss) wird demnach die Gleichung (4) zu:

$$k = \frac{1}{a^2 \vartheta} \cdot \left[-\frac{y}{2a - y} + \ln \frac{2a - y}{2(a - y)} \right]$$

oder, wenn wieder $x.a$ für y eingesetzt wird:

$$k = \frac{1}{a^2 \vartheta} \cdot \left[\ln \frac{2 - x}{2(1 - x)} - \frac{x}{2 \cdot (2 - x)} \right] \tag{II}$$

Für den Fall, dass Sauerstoff im Überschuss vorhanden ($a = 2b$), erhalten wir dagegen:

$$k = \frac{1}{b^2 \vartheta} \cdot \left(\frac{y}{b - y} + \ln \frac{2(b - y)}{2b - y} \right)$$

oder:

$$k = \frac{1}{b^2 \vartheta} \cdot \left(\frac{x}{1 - x} + \ln \frac{2.(1 - x)}{2 - x} \right) \tag{III}$$

Zu beachten ist dabei nur noch, dass die Anfangskonzentrationen a, bezw. b in (I), (II) und (III) verschiedene Bedeutung haben. Da ja das gesamte Gasgemisch den Druck einer Atmosphäre besitzt, während es in (I) aus drei ($2H_2 + O_2$), in (II) aus fünf ($4H_2 + O_2$) und in (III) aus vier ($2H_2 + 2O_2$) Molekülen besteht, so verhalten sich:

$$a_{\text{I}} : a_{\text{II}} : b_{\text{III}} = {}^1/_3 : {}^1/_5 : {}^1/_4,$$

was natürlich bei Berechnung der betreffenden Versuche berücksichtigt wurde.

Die Gleichungen (I), (II) und (III) gaben, wie aus den untenstehenden Tabellen hervorgeht, im ganzen einen recht befriedigenden Anschluss an die Ergebnisse der Versuche, allerdings nur, so lange mit einem einzelnen Gefäss gearbeitet wurde; wandte ich an dessen Stelle ein zweites an, so ergab dieses gänzlich andere, unter sich wieder übereinstimmende Werte für die Konstante der obigen Gleichungen. Diese stellt demnach jeweils das Produkt der wahren Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit einem, jedem Gefäss spezifischen Faktor dar, dessen Zusammenhang mit der Grösse und Form der Gefässe sich allerdings dann weiterhin als ein einfacher und rationeller erwies.

Ich möchte zur Erläuterung der Tabellen ihnen ein ganz durchgeführtes Beispiel eines Versuchs vorausschicken, das in anschaulicher Weise den Gang der Berechnung eines solchen wiedergeben dürfte.

Ich wähle etwa den ersten Versuch der Tabelle 4, A, Rohr II. Bei demselben betrug die Dauer der Durchleitung zwischen den beiden Umstellungen der Dreiweghähne 88 Minuten, während im Voltameterrohr $v_3 = 185{\cdot}86$, in dem mit dem Porzellanrohr verbundenen Messrohr $v_2 = 172{\cdot}09$ ccm sich sammelten, und zwar bei $22{\cdot}6^0$ und $763{\cdot}5$ mm Druck, während die Versuchstemperatur $T = 572^0$ und das Volum des Porzellanrohres bei 0^0 $11{\cdot}0$ ccm betrug.

Aus diesen Daten ergiebt sich die relative gebildete Wassermenge zu:

$$x = \frac{v_3 - v_2}{v_3} = \frac{13{\cdot}77}{185{\cdot}86} = 0{\cdot}101.$$

Die anfängliche Konzentration der drei reagierenden Molekeln wird:

$$a = {}^1/_3 \cdot \frac{763{\cdot}5}{760{\cdot}0} \cdot \frac{1}{1 + \alpha 572^0} = 0{\cdot}1061.$$

Endlich führt die Rechnung für die Erhitzungszeit — zunächst ohne Rücksicht auf die Kontraktion durch die Wasserbildung — auf:

$$\vartheta_{\text{unkorr.}} = \frac{\Theta . V_0 .(1 + 3\beta T).(1 + \alpha t).b}{v_3(1 + \alpha T).(b - c_t)}$$

$$= \frac{88 \times [11{\cdot}0 \times 1{\cdot}0075 \times 1{\cdot}0827 \times 763{\cdot}5]}{185{\cdot}86 \times [3{\cdot}099 \times 743{\cdot}1]} = 0{\cdot}97'.$$

Die Korrektur für dies ϑ wurde ermittelt zu:

$$\vartheta_{\text{unkorr.}} \cdot {}^1/_3 \cdot x_{\vartheta/_2} = 0{\cdot}97 \times {}^1/_3 \times 0{\cdot}06 = 0{\cdot}02,$$

so dass resultierte:

$$\vartheta_{\text{korr.}} = \vartheta_{\text{unkorr.}} \cdot (1 + {}^1/_3 x_{\vartheta/_2}) = 0{\cdot}99'.$$

Aus all diesen Grössen ergab sich schliesslich für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante:

$$k = \frac{x.(2-x)}{2a^2\vartheta.(1-x)^2} = \frac{0{\cdot}101 \times 1{\cdot}899}{2 \times 0{\cdot}01127 \times (0{\cdot}899)^2}$$

$$k = 14{\cdot}2.$$

Diese lange Rechnung würde, wenn sie für jeden einzelnen Versuch hätte durchgeführt werden müssen, natürlich sehr umständlich gewesen sein; es wurden deshalb die Grösse $2a^2$ und die in [ ] gesetzten Faktoren von $\vartheta_{\text{unkorr.}}$ nur einmal für jede Versuchsreihe ermittelt, so dass für die einzelnen k-Werte nur noch mässige Rechnungen nötig waren.

In nebenstehenden Tab. 1—3 habe ich nun zunächst die Ergebnisse der bei 482°, 509° und ca. 560° ausgeführten Versuche zusammengestellt, und zwar immer die gleichzeitig mit zwei verschiedenen Rohren erhaltenen Resultate nebeneinander. Dabei war das als Rohr I bezeichnete durchgehends dasselbe, das U-Rohr, dessen Inhalt 22 ccm betrug; Rohr II_a war die eine Schlange, Volum 11 ccm; sie zerbrach, nachdem sie nur bei der Temperatur 560° Verwendung gefunden hatte, bei Versuchen, die sich schon durch die starken, unregelmässigen Schwankungen der k-Werte als Vorversuche charakterisieren; das als Rohr II bezeichnete war eine äusserlich der II_a völlig gleiche Schlange, die sich von jener nur durch eine andere Art der vorausgegangenen Reinigung unterschied. Der Unterschied in der Wirksamkeit der drei Rohre soll später besprochen werden.

Die Bedeutung der einzelnen Kolumnen der Tabellen bedarf nach dem Vorhergehenden wohl keiner Erläuterung mehr (siehe Seite 681).

Die Tabellen zeigen im ganzen eine befriedigende Konstanz der k-Werte; denn wenn dieselben auch bisweilen ausserordentlich stark schwanken, zumal bei den Vorversuchen der Tabelle 3, ja, wenn sie auch in einzelnen Reihen eine gewisse Tendenz zeigen, zu steigen oder zu fallen, so kommt ebensowohl das eine wie das andere vor, und es dürften daher alle Abweichungen der Konstanten auf Rechnung der leider recht grossen Versuchsfehler gesetzt werden. Es ergiebt sich daher schon aus diesen Tabellen ziemlich sicher, dass die Knallgasvereinigung als trimolekulare Reaktion nach der benutzten Gleichung der dritten Ordnung verläuft. Diesen Schluss zu bestätigen, war der Zweck der nachstehenden Versuche mit variierten Anfangskonzentrationen, deren Änderungen die k-Werte unbeeinflusst lassen müssen. Die bezüglichen Versuche sind bei 572° ausgeführt worden, wieder mit zwei Rohren, dem

482°.

Tabelle 1.

$a = 0{\cdot}1189$; $b = 750{\cdot}0$; $t = 20{\cdot}0$; $b - e_t = 732{\cdot}6$.

Θ	v_3	Rohr I ϑ	Rohr I ϑ korr.	Rohr I x	Rohr I k	Rohr II ϑ	Rohr II ϑ korr.	Rohr II x	Rohr II k
878	187·9	41·0	41·3	0·0295	0·0530	20·5	20·8	0·0868	0·339
1398	184·3	66·6	67·1	0·0489	0·0557	33·3	34·0	0·1149	0·288
1893	175·6	94·6	95·7	0·0663	0·0543	47·3	48·4	0·1419	0·262
2660	190·8	122·2	124·3	0·0977	0·0651	61·1	62·9	0·1736	0·261
2861	163·7	153·4	156·5	0·1166	0·0636	76·7	79·3	0·1960	0·244
2782	132·7	184·0	189·5	0·1697	0·0829	92·0	96·0	0·2364	0·264
				Mittel	0·0624			Mittel	0·276

509°.

Tabelle 2.

$a = 0{\cdot}1147$; $b = 750{\cdot}0$; $t = 16{\cdot}0°$; $b - e_t = 736{\cdot}0$.

Θ	v_3	Rohr I ϑ	Rohr I ϑ korr.	Rohr I x	Rohr I k	Rohr II[1] ϑ	Rohr II[1] ϑ korr.	Rohr II[1] x	Rohr II[1] k
442	211·6	17·22	17·39	0·056	0·257	8·61	8·82	0·102	1·06
990	224·0	36·46	37·19	0·090	0·216	18·23	19·01	0·203	1·18
1244	209·2	49·04	50·19	0·150	0·299	—	—	—	—
1328	183·0	59·82	61·62	0·120	0·184	29·91	31·81	0·293	1·23
1762	177·6	81·82	84·82	0·193	0·246	—	—	—	—
1732	164·6	86·78	90·25	0·195	0·234	43·39	46·87	0·371	1·27
2940	210·1	115·10	121·26	0·270	0·259	57·55	63·40	0·458	1·48
2582	184·3	115·54	121·70	0·268	0·250	—	—	—	—
2990	176·9	139·36	148·15	0·326	0·316	69·68	77·10	0·463	1·25
2385	110·3	178·34	192·00	0·414	0·398	89·17	100·17	0·528	1·36
				Mittel	0·266			Mittel	1·26

ca. 560°.

Tabelle 3 (Vorversuche).

$a = 0{\cdot}1056$; $b = 740$, $t = 22$, $b - e_t = 720$.

Θ	v_3	Rohr I ϑ	Rohr I ϑ korr.	Rohr I x	Rohr I k	Rohr IIa ϑ	Rohr IIa ϑ korr.	Rohr IIa x	Rohr IIa k
97	241·0	3·32	3·36	0·051	1·85	1·66	1·68	0·092	5·68
145	201·5	5·84	5·92	0·058	0·96	2·92	2·96	0·128	4·77
135	182·8	6·08	6·16	0·119	2·09	3·04	3·10	0·139	5·04
180	226·6	6·44	6·53	0·058	0·88	3·22	3·30	0·135	4·58
134	158·9	7·14	7·44	0·118	1·72	3·57	3·67	0·139	4·26
311	199·5	13·24	13·86	0·180	1·57	6·62	6·86	0·237	4·67
445	194·0	19·64	20·64	0·307	2·35	9·82	10·27	0·341	5·69
386	140·7	—	—	—	—	12·13	12·97	0·356	4·87
158	48·9	28·50	30·66	0·361	2·11	14·25	15·41	0·397	5·09
780	193·3	35·64	38·04	0·430	2·44	17·82	19·80	0·469	5·77
914	211·5	38·96	41·46	0·402	1·94	19·48	21·58	0·420	4·09
996	212·1	38·12	40·62	0·281	1·03	19·06	21·16	0·421	4·20
1089	229·8	38·48	40·98	0·391	1·86	19·24	21·34	0·505	6·47
1069	214·6	40·44	43·48	0·406	1·89	20·22	22·52	0·552	7·93
1577	226·9	56·30	61·90	0·413	1·38	28·15	31·83	0·508	4·61
2385	227·8	81·42	92·62	0·460	1·18	40·71	47·31	0·703	9·78
				Mittel	1·75			Mittel	5·47

[1] Eine Anzahl Versuche im Rohr II fielen aus, weil die Leitung repariert werden musste, während die Versuche im Rohr I ruhig fortgingen.

572°. Tabelle 4.

Versuche mit abgeänderten Anfangskonzentrationen.

$b = 750$; $t = 20$; $b - c = 733$.

Θ	v_3	ϑ	ϑ korr.	x	k	ϑ	ϑ korr.	x	k
A.		Rohr I, $2H_2 + O_2$, $a = 0{\cdot}1061$				Rohr II, $2H_2 + O_2$, $a = 0{\cdot}1061$			
51	247·2	1·94	1·96	0·057	2·83	0·97	0·99	0·101	14·2
97	244·7	3·08	3·13	0·087	2·88	1·54	1·60	0·136	9·5
73	125·7	4·52	4·61	0·106	2·42	2·26	2·35	0·207	12·0
166	242·5	5·32	5·45	0·116	2·27	2·66	2·74	0·242	11·9
246	239·0	8·00	8·27	0·152	2·83	4·00	4·27	0·314	11·7
276	233·1	9·62	9·99	0·175	2·09	4·81	5·16	0·348	11·9
201	159·1	9·82	10·22	0·170	1·96	4·91	5·27	0·374	13·1
338	185·3	14·18	14·93	0·261	2·48	7·09	7·86	0·445	12·7
417	151·3	21·44	22·72	0·303	2·07	10·72	10·98	0·512	11·7
702	210·3	25·96	27·79	0·317	1·87	12·98	14·70	0·590	14·9
730	202·2	28·08	29·71	0·318	1·71	14·04	16·01	0·630	21·9
930	214·7	33·62	36·42	0·391	2·07	16·86	19·38	0·659	17·1
1009	201·4	39·14	42·35	0·450	2·42	19·57	22·82	0·714	21·9
1109	193·8	44·48	47·82	0·449	2·15	22·24	26·09	0·700	17·1
1370	193·0	55·22	58·81	0·605	3·24	27·61	30·50	0·713	16·3
				Mittel	2·36			Mittel	14·5
B.		Rohr I, $4H_2 + O_2$, $a = 0{\cdot}0637$				Rohr II, $2H + 2O_2$, $b = 0{\cdot}0796$			
59	155·9	1·78	1·82	0·091	3·38	1·11	1·14	0·178	15·7
38	100·5	1·78	1·82	0·077	2·85	1·11	1·14	0·179	15·9
98·5	168·7	2·75	2·79	0·125	3·21	1·72	1·76	0·244	15·6
120	153·0	3·69	3·75	0·130	2·45	2·31	2·37	0·300	15·6
139	144·0	4·65	4·74	0·160	2·47	2·91	2·99	0·327	14·2
155	138·9	5·25	5·37	0·150	1·99	3·28	3·38	0·354	14·3
227	148·7	7·19	7·37	0·165	1·65	4·49	4·77	0·402	12·7
321	164·7	— [1]	—	—	—	5·74	6·06	0·442	12·0
597	153·3	—	—	—	—	11·50	12·50	0·602	12·0
				Mittel	2·57			Mittel	14·2
C.		Rohr I, $2H_2 + 2O_2$, $b = 0{\cdot}0796$				Rohr II, $4H_2 + O_2$, $b = 0{\cdot}0637$			
29·5	165·3	1·05	1·06	0·038	3·16	0·42	0·43	0·163	28·0
30	163·0	1·08	1·09	0·028	2·03	0·43	0·44	0·169	28·5
34	155·4	1·29	1·30	0·038	2·44	0·52	0·53	0·185	26·6
45	163·5	1·62	1·63	0·048	2·50	0·65	0·67	0·224	27·0
60	172·4	2·05	2·07	0·058	2·38	0·82	0·85	0·272	26·9
60	142·8	2·48	2·50	0·065	2·20	0·99	1·02	0·311	27·1
72	136·7	3·10	3·13	0·091	2·59	1·24	1·30	0·350	25·1
102	161·9	3·70	3·74	0·090	2·13	1·48	1·56	0·396	25·4
120	155·8	4·53	4·58	0·101	2·00	1·81	1·92	0·440	24·4
129	151·9	5·00	5·06	0·100	1·77	2·00	2·13	0·482	25·9
205	169·2	7·13	7·23	0·117	1·50	2·85	3·05	0·568	25·8
				Mittel	2·25			Mittel	26·3

[1] Die Leitung zerbrochen.

U-Rohr von 22·0 ccm (I) und der Schlange von 11·0 ccm (II) Inhalt. Die Buchstaben der Tabelle bedürfen weiter keiner Erklärung (siehe Seite 682).

Die nach der Reaktionsgleichung erwartete Unveränderlichkeit der k-Werte findet sich in der Tabelle nur zum Teil wieder. Die Konstanten der drei Reihen für Rohr I stimmen allerdings in ihren Mittelwerten so gut überein, wie man es bei ihrer Unregelmässigkeit innerhalb der einzelnen Reihen nur erwarten kann. Dasselbe gilt für die beiden Reihen $2H_2 + O_2$ und $2H_2 + 2O_2$ im Rohr II, wogegen die Konstanten der Reihe $4H_2 + O_2$ fast doppelt so gross erscheinen. Ich kann keine bündige Erklärung für diese Thatsache geben; in groben Versuchsfehlern (Temperaturschwankungen, Undichtigkeit der Leitungen u. dergl.) ist sie jedenfalls nicht begründet.

Sie ist indes nicht die einzige Unregelmässigkeit, welche sich bei diesen Versuchen mit abgeänderten Anfangskonzentrationen zeigte; ich habe nach den Versuchen mit „normalem“ Knallgas bei 572° (Tab. 4, A) erst eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, ehe ich die verhältnismässig regelmässigen Zahlen der Tabellen 4 B und C erhielt. Für deren noch viel bedeutendere Abweichungen weiss ich ebenfalls keine Erklärung; um ein Bild derselben zu geben, will ich alle diese Versuche mitteilen, die in ihren Schwankungen fast an die Resultate von Viktor Meyer, Krause und Askenasy erinnern. Ich habe indes in der folgenden Tabelle 5 der Einfachheit halber die Werte Θ und v_3 fortgelassen, da dieselben ja durch $\vartheta_{\text{unkorr.}}$ hinreichend wiedergegeben sind (Seite 684).

Die Versuche sind hier nicht, wie bisher, nach aufsteigendem ϑ geordnet, sondern in der Reihenfolge gegeben, wie sie angestellt wurden. Dadurch tritt die auffallende Steigerung stark hervor, welche die „Konstante“ jedesmal erfährt, wenn zum erstenmal das Gasgemisch mit dem Wasserstoffüberschuss in eins der beiden Porzellanrohre gelangt, während dieselbe nachher auf den wenigstens annähernd „richtigen“ Wert zurückgeht. Was nun die mutmasslichen Gründe der Erscheinung anlangt, so wiederhole ich, dass sie nicht in irgendwelchen ausgeprägten Versuchsfehlern bestehen. Ich glaube am ehesten annehmen zu müssen, dass infolge der getrennten Entwickelung der beiden Gase an Stellen höherer Stromdichte — die Zusatzzelle konnte, um die Diffusion der Gase zwischen beiden Elektroden einzuschränken, natürlich nicht in so breiten Dimensionen ausgeführt werden, wie die Hauptzellen — irgendwelche Verunreinigungen der Gase speziell des Wasserstoffs auftraten, deren Menge anfangs in ihrer Wirksamkeit sehr erheb-

Tabelle 5.

572°.

Vorversuche für Tabelle 4.

Reihe	Nr.	ϑ unk.	ϑ korr.	x	k	ϑ unk.	ϑ korr.	x	k
		Rohr I, $4H_2 + O_2$.				Rohr II, $2H_2 + 2O_2$.			
I.	1	24·07	26·71	0·970	23·9	15·02	16·82	0·578	8·15
	2	12·29	13·13	0·563	5·66	7·69	8·29	0·452	8·98
II.	1	4·14	4·20	0·127	2·13	2·56	2·64	0·216	8·74
	2	5·45	5·56	0·172	2·30	3·42	3·55	0·249	9·78
	3	7·85	8·04	0·209	2·01	4·91	5·16	0·318	7·79
	4	23·83	25·03	0·336	1·26	14·89	15·37	0·588	9·15
	5	10·80	11·13	0·203	1·38	6·75	7·23	0·369	7·16
	6	14·69	15·21	0·214	1·19	9·18	9·89	0·462	8·02
	7	20·05	20·93	0·374	1·73	12·53	13·68	0·620	11·97
	8	23·83	25·03	0·336	1·26	14·89	15·37	0·588	9·15
		Rohr I, $2H_2 + 2O_2$.				Rohr II, $4H_2 + O_2$.			
III.	1	27·94	28·82	0·199	0·72	11·18	12·50	0·829	17·3
	2	6·59	6·66	0·077	1·00	2·64	—	0·925	> 60
	3	9·57	9·70	0·101	0·93	3·83	—	0·915	> 60
	4	25·49	26·19	0·098	0·40	10·20	11·22	0·766	14·5
	5	1·76	1·80	0·042	1·94	0·70	—	0·940	> 100
		Rohr I, $4H_2 + O_2$.				Rohr II, $2H_2 + 2O_2$.			
	5a	8·22	8·44	0·196	1·77	—	—	—	—
	5b	2·99	3·03	0·112	2·59	1·87	1·93	0·209	11·68
	5c	3·40	3·45	0·130	2·26	2·12	2·19	0·232	10·18
		Rohr I, $2H_2 + 2O_2$.				Rohr II, $4H_2 + O_2$.			
	6	2·55	2·57	0·054	1·50	1·02	1·05	0·262	20·6
	7	4·86	4·92	0·086	1·15	1·95	2·05	0·423	17·0
	8	3·12	3·15	0·048	1·26	1·25	1·29	0·279	19·1
	9	3·71	3·75	0·070	1·67	1·48	1·54	0·345	20·8
	10	4·30	4·35	0·088	1·97	1·72	1·80	0·427	23·8

lich und unregelmässig, bei fortgesetzter Elektrolyse wenigstens einigermassen stationär oder sogar ganz unmerklich wurde [1]).

Sind nun die hier beobachteten Abweichungen schon infolge ihrer Unregelmässigkeit wenig dazu angethan, die Berechtigung der durch die anderen meist recht regelmässig verlaufenen Versuchsreihen belegten

[1]) Ich will übrigens hervorheben, dass die übrigen Tabellen stets alle angestellten Versuche enthalten — wie hier Tabelle 4 und 5 zusammen —, und dass ich alle Versuche mitgeteilt habe, ausser den allerersten Vorversuchen, die wegen mangelhafter Analysenmethoden nicht zu gebrauchen waren, und einigen, die nur zur Auffindung einer geeigneten Versuchstemperatur dienten.



Reaktionsgleichung zweifelhaft erscheinen zu lassen, so ist es völlig unmöglich, an der Hand derselben eine Formel abzuleiten, die das gesamte Material, das übrigens durch die weiter unten mitzuteilenden Versuche bei höheren Temperaturen noch merklich vermehrt werden wird, besser wiedergeben würde, als das benutzte Gesetz der trimolekularen Reaktionen. Ich glaube daher sagen zu können, dass, abgesehen von einigen Unregelmässigkeiten unzweifelhaft sekundärer Natur, die Knallgasvereinigung beim Durchströmen erhitzter Porzellanröhren regelmässig nach der für trimolekulare Reaktionen gültigen Gleichung der dritten Ordnung verläuft, wie es nach ihrer chemischen Gleichung:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

zu erwarten ist.

Dies Resultat widerspricht nun völlig den Ergebnissen von Héliers Arbeit; worin aber der Grund der mangelnden Übereinstimmung liegt, vermag ich nicht anzugeben. Allerdings enthält die von Hélier benutzte Versuchsanordnung eine Anzahl recht bedenklicher Punkte, die zu Fehlern Anlass geben könnten. So ist seine Darstellung und Messung des Knallgases durch Mischen im Gasometer, dessen Wasserstandsänderungen den einzigen Massstab bilden, doch eine recht ungenaue; die Platinkappen, die das Porzellanrohr abschliessen, dürften ebenfalls sehr bedenklich erscheinen, zumal die eine, um einer Kondensation des Wassers vorzubeugen, auf 120° erhitzt werden musste, eine Temperatur, bei der das Metall unzweifelhaft schon merklich katalytisch auf das Knallgas wirkt; endlich scheint mir der Kitt, der Platin und Porzellan verbindet, vollständig ungeeignet. Hélier verlangt mit Recht von ihm, dass er auf die Gase nicht einwirkt, und hält diese Bedingung bei Chlorsilber für erfüllt, während es doch sicherlich schon bei mässiger Wärme, wenn auch langsam, mit Wasserstoff reagiert.

Diesen Fehlerquellen stehen unter den Resultaten — abgesehen von dem Hauptergebnis, den „falschen Gleichgewichten" — ebenfalls eine Anzahl seltsamer Beobachtungen gegenüber: die gänzlich regellose Beeinflussung des „Endzustandes" durch Beimengung von überschüssigem Wasserstoff oder Sauerstoff, von Stickstoff oder Wasserdampf und vor allem die, wenn auch nicht direkt ausgesprochene, so doch, wie mir scheint, aus der ganzen Darstellung hervorgehende Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur, kurz, eine Reihe von Erscheinungen, die an der Hand sonstiger bekannter Thatsachen nicht zu erklären sind. Immerhin gestatten alle diese Umstände doch nicht, zu erkennen, warum seine Versuchsanordnung zu den erhaltenen Resultaten

führte, und die Frage, worin der Widerspruch zwischen seinen Ergebnissen und den meinigen begründet ist, muss offen gelassen werden.

Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Gefässform.

Die bisher mitgeteilten Versuche lassen deutlich erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Knallgasvereinigung von dem benutzten Gefässe in hohem Masse abhängig ist, und ich bemerkte bereits, dass es gelang, diese Abhängigkeit durch eine sehr einfache rationelle Beziehung auszudrücken.

Es war nach dem Ergebnis der Versuche von Viktor Meyer und van't Hoff natürlich zu erwarten gewesen, dass die Gefässwände bei der untersuchten Reaktion eine grosse Rolle spielen würden, und ich hatte mir aus diesem Grunde die schon oben erwähnten verschiedenen Gefässformen herstellen lassen. Ihre innere Oberfläche liess sich aus dem durch Auswägen mit Wasser ermittelten Inhalt und der Form ganz gut bis auf einige Prozente genau berechnen, sie variierte bei den gewählten recht verschiedenen Rohren ganz erheblich. Stelle ich die Rohre nach Form, Oberfläche und Volum zusammen, so ergeben sich folgende Daten [1]):

1. Das Kugelrohr *K* bestand aus Kugel nebst Ansatzröhren, und zwar:

Kugel:	1·97 cm Radius,	48·6 qcm Oberfläche,	29·8 ccm Inhalt,
20 cm Rohre:	0·07 „ „	8·8 „ „	1·6 „ „
In Summa:		57·4 qcm Oberfläche,	31·4 ccm Inhalt.

2. Das U-Rohr *U* bestand aus einem Cylinder von 40 cm Länge und 22 ccm Inhalt; das ergiebt einen Durchmesser von 0·84 cm und eine Oberfläche von 105·2 qcm.
3. Die Schlangenrohre *S*, beide fast ganz identisch, waren gebildet aus $11^1/_2$ Windungen von 41 mm Durchmesser + 20 cm geradem Rohr, zusammen 169 cm Rohr.

   Aus ihrem Inhalt von 11·0 ccm berechnet sich der Durchmesser zu 0·288 cm und damit die Oberfläche zu 152 qcm.

Zum Vergleich standen mir nun leider nur zwei Paare zur Verfügung, und zwar einmal die Kugel und eine Schlange und zweitens das U-Rohr und dieselbe Schlange. Kugel und U-Rohr konnten leider nicht mehr verglichen werden, da die Kugel schon nach den ersten Vorversuchen zerbrochen war. Diese litten an dem Fehler einer unbrauchbaren Analysenmethode und sind deshalb oben nicht aufgeführt worden: ich versuchte, die Strommenge und damit die Gesamtmenge des Knallgases mit einem Silbervoltameter zu messen, doch wurden die

[1]) natürlich nur für die im Bleibad befindlichen Teile der Gefässe.



Abscheidungen des Metalls immer zu gross, so dass im Voltameter Kurzschluss entstand, und die Messungen nicht brauchbar waren. Nichtsdestoweniger genügten sie für die angestrebte Vergleichung der beiden Gefässe vollständig: es war das in beiden Gefässen aus gleichen, wenn auch unbekannten Knallgasmengen gebildete Wasser gewogen worden; da nun die Reaktion bei der benutzten niederen Temperatur (ca. 500°) und den verwendeten mässigen Versuchszeiten immer noch ganz in ihren Anfangsstadien geblieben war, so erschien es statthaft, diese Wassermenge für jedes Rohr der Geschwindigkeitskonstante proportional zu setzen. Das Verhältnis der Volumina der beiden Rohre ergab dann weiter das Verhältnis der Erhitzungszeiten, so dass das Verhältnis der k-Werte für beide Rohre mit ganz ausreichender Sicherheit ermittelt werden konnte.

Die gefundenen Wassermengen waren nun:

Kugel	Schlange	Verhältnis
0·0362 g	0·0759 g	1 : 2·10
0·0254	0·0769	3·03
0·0413	0·1175	2·85
0·0666	0·1387	2·09

Nun hat sich aber diese Knallgasmenge in den beiden Rohren verbunden, während die Erhitzungszeiten sich wie 31·4 zu 11·0 verhielten. Um also die bei gleicher Erhitzungsdauer vereinigte Menge zu erhalten, müssen obige Zahlen bei der Kugel mit 31·4, bei der Schlange mit 11·0 dividiert werden; damit wird ihr Verhältnis:

1 : 6·52; 9·41; 8·83, 6·51; im Mittel 7·82,

welche Zahl demnach ziemlich genau das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten wiedergiebt.

Dieses ist nun sehr angenähert dasselbe, wie dasjenige, in dem die beiden Quotienten $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volum}}$ in beiden Rohren zu einander stehen.

Wir hatten oben für das Kugelrohr:

$$O_k = 57{\cdot}4 \text{ qcm}, \quad V_k = 31{\cdot}4 \text{ ccm, mithin} \quad \frac{O_k}{V_k} = 1{\cdot}83$$

und für das Schlangenrohr:

$$O_s = 152 \text{ qcm}, \quad V_s = 11{\cdot}0 \text{ ccm, also} \quad \frac{O_s}{V_s} = 13{\cdot}8.$$

Das ergiebt für das Verhältnis:

$$\frac{O_s}{V_s} : \frac{O_k}{V_k} = 7{\cdot}56,$$

also von obigem 7·82 nur wenig verschieden.

Zu demselben Resultat gelangt man beim Vergleich des Paares U-Rohr-Schlange in den Versuchen der Tabelle 3.

Hier sind die Geschwindigkeitskonstanten direkt ermittelt worden:

$$k_u = 1{\cdot}75,\ k_s = 5{\cdot}47,\ \text{mithin}\ \frac{k_s}{k_u} = 3{\cdot}13.$$

Auf der anderen Seite waren die Dimensionen der Gefässe:

$$O_u = 105{\cdot}2\,\text{qcm},\ V_u = 22{\cdot}0\,\text{ccm},\ \text{also}\ \frac{O_u}{V_u} = 4{\cdot}78,$$

$$O_s = 152\,\text{qcm},\ V_s = 11{\cdot}0\,\text{ccm},\ \text{demnach}\ \frac{O_s}{V_s} = 13{\cdot}8.$$

Daraus ergiebt sich das Verhältnis der beiden Quotienten diesmal zu:

$$\frac{O_s}{V_s} : \frac{O_u}{V_u} = 2{\cdot}89,$$

wieder nicht viel von obigem $\frac{k_s}{k_u} = 3{\cdot}13$ abweichend.

Leider kann ich weiter keine Versuche zur Prüfung dieser Beziehung heranziehen: die in den Tabellen 1, 2, 4, 5 enthaltenen Zahlen würden das Verhältnis $\frac{k_s}{k_u}$ viel grösser erscheinen lassen, es schwankt etwa zwischen 5 und 4. Es ist aber das hier benutzte Schlangenrohr nicht mit den anderen vergleichbar, da dasselbe vor der Benutzung nicht wie die anderen mit Salpetersäure, sondern nur mit Wasser ausgewaschen und somit die Beschaffenheit seiner Oberfläche eine andere war. Als indes später das beschleunigende Moment aus der Schlange II entfernt worden war[1]), ergab sich auch hier ein ganz ähnliches Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten. Es wurde mit dem Schlangenrohr gefunden bei 600° $k_s = 17{\cdot}3$; für das U-Rohr wurde aus den Bestimmungen bei 482°, 509° und 572° extrapoliert auf 600°: $k_u = 6{\cdot}11$, woraus sich das Verhältnis:

$$\frac{k_s}{k_u} = 2{\cdot}82.$$

ergiebt. Diese Zahl stimmt mit dem obigen 2·89 vorzüglich überein und beweist, dass die Geschwindigkeit lediglich von den geometrischen Dimensionen der Gefässe abhängt und nicht von so minimalen Verschiedenheiten der Gefässwände beeinflusst wird, wie sie bei Glasgefässen nicht auszuschliessen sind.

Diese Beziehung zwischen der Gefässform und den Geschwindigkeitskonstanten ist also die gleiche, wie ich sie im vorigen Kapitel dieser Mitteilungen[2]) aus dem Ergebnis meiner Versuche über die Selenwasserstoffbildung und Zersetzung abgeleitet hatte. Sie gewinnt auch hier die gleiche einfache Bedeutung, wenn man die Definition der

[1]) Vergl. Seite 697. [2]) Diese Zeitschr. **29**, 437 (1899).

Geschwindigkeitskonstanten ins Auge fasst. Es ist ja dieselbe nichts weiter, als der in der Zeiteinheit umgesetzte Bruchteil der reagierenden Substanz unter der, meist nicht realisierbaren, Voraussetzung, dass die Konzentration der letzteren konstant gleich 1 gehalten wird. Im vorliegenden Falle ist also:

$$k = \frac{\text{gebildetes Wasser}}{\text{anfängliches Knallgasvolum}},$$

und dieser Quotient ist nun proportional dem Bruch $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Gefässvolum}}$.

Gefässvolum und Knallgasvolum sind aber identisch, sonach ist die gebildete Wassermenge proportional der Gefässoberfläche, oder mit anderen Worten: die Reaktion findet ausschliesslich an der Gefässwand, nicht, oder jedenfalls nur unmerklich wenig, in der Masse des Knallgases statt, mithin ist der Vorgang ein ausschliesslich „katalytischer."

Diese Thatsache wirft nun, wie mir scheinen will, einiges Licht auf das Wesen der katalytischen Beschleunigungen, das trotz aller auf seine Untersuchung verwendeten Mühe doch noch sehr dunkel geblieben ist, oder, ich will richtiger sagen, sie weist vielleicht einen Weg, wie man zu einem Verständnis derselben gelangen kann. Man hat von jeher versucht, katalytische Vorgänge so aufzufassen, als ob der Katalysator chemisch in die Reaktion eintritt, aber durch Zerfall der so gebildeten Verbindung oder analoge Vorgänge sogleich aus dem Reaktionsgemisch wieder ausscheidet. Im Falle des Knallgases würde nach dieser Auffassung die Beschleunigung dadurch zustandekommen, dass der Katalysator abwechselnd oxydiert und reduziert wird. Derartige Vorgänge sind höchst wahrscheinlich in der That anzunehmen bei zahlreichen der jüngst von Berthelot[1]) beobachteten Beschleunigungen der Wasserbildung durch Baryumoxyd, Kaliumoxyd und ähnliche Körper, bei denen sich zum Teil eine chemische Reaktion des Katalysators (Bildung von Baryumsuperoxyd) nachweisen liess. Ebenso wird man die mit sichtbarer Reduktion verbundene Wirkung von bleihaltigem Glase, wie sie Hélier in einem Anhang zu seiner oft zitierten Arbeit[2]) beschreibt, auf Rechnung derartiger Vorgänge setzen müssen, und endlich sind die von Victor Meyer und seinen Schülern beobachteten Regellosigkeiten bei der Erhitzung von Knallgas in geometrisch so gut wie absolut identischen Glasröhrchen wohl auf diese „chemische" Katalyse zurückzuführen.

[1]) Compt. rend. **125**, 271 (1897).

[2]) Ann. chim. phys. (7) **10**, 550 (1897).



Diesen Erscheinungen gegenüber stellen die beschriebenen Versuche eine reinere Form der Katalyse dar; allerdings wären natürlich auch in den Porzellanrohren Oxyde genug vorhanden, die den Wasserstoff durch ihre Reduktion in Wasser überführen könnten, um dann in Metalle verwandelt den Sauerstoff zu binden, und wenn man von irgend welchen sichtbaren Veränderungen nichts bemerken kann — so wäre das durch die minimalen Mengen fester Körper, die für solche Umsetzungen nötig wären, ganz wohl erklärbar.

Aber die beobachtete Reaktionsgleichung schliesst meiner Ansicht nach die Annahme abwechselnder Reduktion und Oxydation der Porzellanoxyde für die Erklärung der Beschleunigung vollständig aus.

Diese beiden Vorgänge würden zwei verschiedenen Reaktionen entsprechen, etwa:

$$\text{I.}\quad MeO + H_2 = H_2O + Me,$$
$$\text{II.}\quad 2Me + O_2 = 2MeO.$$

Die beiden Umsetzungen würden natürlich mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, bei den Oxyden von Kalium, Silicium und dergleichen wahrscheinlich in der Art, dass der Vorgang I in messbarem, der andere, II, in dem gegenüber unendlich schnellen Tempo vor sich ginge. Diese letzte Annahme würde einen Wasserstoffverbrauch bedingen, der nach der Gleichung erster Ordnung vor sich ginge, und eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration, die mit jenem stets gleichen Schritt hielte. Liesse man die Geschwindigkeit beider Vorgänge sich einander nähern, so würden sich diese Verhältnisse natürlich verschieben: niemals aber können diese Vorstellungen zu einer Gleichung der dritten Ordnung führen, wie sie meine Versuche thatsächlich ergeben.

Eine weitgehende Verfolgung und Erweiterung der gemachten Beobachtungen, besonders unter Benutzung chemisch besser definierter Körper, als sie in den Silikaten des Porzellans und des Glases vorliegen, scheint mir daher für das Studium der katalytischen Erscheinungen sehr aussichtsreich, und hoffe ich später Gelegenheit zu haben, meine Untersuchungen am Knallgas und ähnlichen Objekten in dieser Richtung weiterzuführen[1]).

Übergang der ruhigen Vereinigung in die Explosion.

Die Beobachtung, dass in den bisher besprochenen Versuchen die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff ausschliesslich katalytisch

[1]) Versuche mit Silber und Platin sind bereits im Gange und lassen einen gänzlich anderen Verlauf der Reaktion erkennen.

an den Gefässwänden vor sich geht, steht scheinbar im Widerspruch mit der Thatsache, dass der Zusammentritt beider Elemente bei wenig höheren Temperaturen in offener Flamme oder in Form von Explosionen vor sich geht. Aber diese Diskrepanz ist doch nur eine scheinbare; neben der katalytischen Verbrennung an der Gefässwand findet natürlich auch schon bei den bisher benutzten Temperaturen die gleiche Reaktion in der Gasmasse statt, allein in einem so langsamen Tempo, dass sie praktisch neben jener gar nicht zur Geltung kommt, zumal bei meinen kleinen und engen Porzellangefässen das Verhältnis Oberfläche: Volum stets ein recht grosses war. Beide Vorgänge werden durch Temperatursteigerung eine Beschleunigung erfahren; aber während für den katalytischen dieselbe ganz regelmässig erfolgen wird, wie bei allen bisher untersuchten Reaktionen, da die — bei der Knallgasvereinigung bekanntlich recht grosse — Reaktionswärme jederzeit von den Gefässwänden aufgenommen und an die Umgebung abgegeben wird, werden für den in der Gasmasse erfolgenden Vorgang naturgemäss die Erscheinungen Platz greifen müssen, die van't Hoff[1]) für das allmähliche Eintreten von Explosionen abgeleitet hat: Bei mässig hohen Wärmegraden wird die infolge der Verbrennung des Wasserstoffs auftretende Wärme noch Gelegenheit haben, sich den Gefässwänden und der Umgebung mitzuteilen, ohne die Gesamttemperatur des reagierenden Systems zu erhöhen; bei steigender Temperatur, und damit bei wachsender Reaktionsgeschwindigkeit wird diese Wärmeabgabe durch Leitung gegenüber der in der gleichen Zeit durch die Verbrennung frei werdenden Wärmemenge immer geringer werden; die Temperatur des Knallgases steigt infolge der allmählichen Vereinigung, die Temperatursteigerung bewirkt wieder eine Vergrösserung der Geschwindigkeit des Umsatzes, und so wird dieser bald den katalytischen Vorgang an den Gefässwänden überflügeln und zu einem Punkte gelangen, wo seine Geschwindigkeit ein Maximum erreicht: das Gemenge explodiert.

Dieser allmähliche Übergang der ruhigen Vereinigung zur Explosion liess sich nun an dem Beispiele des Knallgases ausserordentlich anschaulich verfolgen; ich habe dem Studium dieser Erscheinungen daher noch eine ganze Reihe von Versuchen gewidmet, die wie bisher mit dem U-Rohr (I) und der Schlange (II) ausgeführt wurden: gerade die parallele Anstellung der Untersuchung in beiden Rohren, mit ihren sehr verschiedenen Formen liefern sehr klare Resultate, die ich in den folgenden Tabellen vereinigt habe.

---

[1]) z. B. van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Seite 140 ff.

Tabelle 6.

638°.

$a = 0.09972$; $b = 760$; $t = 21°$; $b - e_t = 741.5$.

Θ	v_s	Rohr I. ϑ unk.	ϑ korr.	x	k	Rohr II. ϑ unk.	ϑ korr.	x	k
25·5	252·3	0·75	0·77	0·175	31·1	0·38	0·39	0·170	59·9
27·5	194·9	1·03	1·08	0·235	33·0	0·52	0·55	0·235	65·9
51	237·9	1·57	1·67	0·322	35·4	0·79	0·84	0·294	60·7
67	246·0	1·99	2·15	0·441	51·5	1·00	1·08	0·354	65·0
85	229·2	2·71	2·98	0·473	43·9	1·36	1·49	0·405	61·9
105	245·8	3·13	3·47	0·482	39·6	1·56	1·72	0·452	68·0
98	231·5	3·14	3·48	0·477	38·4	1·57	1·73	0·433	63·3
				Mittel	39·0			Mittel	63·5

Tabelle 7.

652°.

$a = 0.09826$; $b = 760$; $t = 21°$; $b - e_t = 741.5$.

Θ	v_s	Rohr I. ϑ unk.	ϑ korr.	x	k	Rohr II. ϑ unk.	ϑ korr.	x	k
14·6	249·9	0·44	0·56	0·717	1128	0·221	0·227	0·144	87·3
21·0	239·9	0·67	0·83	0·742	918	0·332	0·346	0·172	71·7
27·0	238·7	0·86	1·07	0·720	599	0·427	0·447	0·218	77·1
32·0	181·0	1·34	—	—	—	0·666	0·703	0·293	77·0
88·0	187·9	3·54	4·41	0·823	363	1·77	1·97	0·461	67·5
112·0	178·0	4·75	5·91	0·831	282	2·38	2·67	0·580	94·8
								Mittel	79·4

Schon die Tabelle 6 lässt, was den Gang der Reaktion in beiden Rohren anlangt, einen deutlichen Gegensatz zu den Versuchen bei tieferen Temperaturen erkennen. Früher war im Rohr II immer etwa doppelt so Wasser gebildet worden als im Rohr I: hier sind die x in parallelen Versuchen fast gleich, eher die von I etwas grösser: die Geschwindigkeit hat also im U-Rohr eine viel stärkere Zunahme erfahren als im Schlangenrohr. Die Erklärung für diese Erscheinung scheint mir sehr nahe zu liegen: es tritt nun allmählich auch innerhalb der Gasmasse selbst eine mit messbarer Geschwindigkeit vor sich gehende Reaktion auf, die, wenn sie ausschliesslich stattfinden würde, naturgemäss in beiden Rohren die gleiche Geschindigkeitskonstante finden lassen würde; so wie sie neben der katalytischen Vereinigung an den Wänden vor sich geht, kann sie natürlich nur eine Annäherung der Konstanten von I an die von II hervorrufen. Mit dieser Anschauung stimmt die Thatsache überein, dass auch hier noch im Rohr I die Reaktion sich bei konstanter Temperatur abspielt, wie die ganz der bisherigen entsprechende Übereinstimmung der k-Werte erkennen lässt.

Eine solche ist nun durchaus nicht mehr wiederzufinden, wenn die Temperatur noch 14° gesteigert wird: die *k*-Werte des Rohres I sind ganz enorm gewachsen; zugleich aber zeigen sie mit fortschreitender Reaktion einen ausserordentlich grossen Abfall. Das ist sehr leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass das eintretende Knallgas sich infolge der bei der Verbrennung freiwerdenden Wärme erhitzt, und zwar so stark, dass die Gefässwände nicht mehr im stande sind, die Gasmasse in jedem Augenblick auf die am Thermometer gemessene Temperatur des Bleibades abzukühlen. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen daher nicht mehr dieser Temperatur, sondern einer erheblich höheren; je mehr nun aber die Reaktion fortschreitet, um so geringer wird die in der Zeiteinheit umgesetzte Gasmasse und damit die in der gleichen Zeit entwickelte Wärmemenge, während die nach aussen abgegebene annähernd konstant bleibt. Dadurch fällt die Temperatur des Reaktionsgemisches, und damit geht auch die Geschwindigkeit des Umsatzes zurück; die „Konstanten" nehmen rapid ab. Allein schon wenige Grade über dieser Temperatur von 652°, vielleicht schon einen Grad höher wird die Verbindung eine totale; in dem Versuch 4 der Tabelle 7, der zeitlich den letzten der Reihe bildete, wurde diese Temperatur infolge einer Unregelmässigkeit im Gasdruck auf die Dauer von vielleicht fünf Minuten erreicht: es traten nunmehr gar keine Knallgasblasen mehr aus dem Rohr I aus, obwohl gleich darauf die Temperatur wieder auf 652° herabging: jetzt genügte offenbar die entwickelte Wärme gerade, um alles zu vereinigen, obschon auch jetzt noch keine Explosion in die Leitung zurückschlug; diese erfolgte indes auch ganz wenig höher, so dass über 652° mit dem U-Rohr nicht mehr operiert werden konnte. Mit dem Schlangenrohr hingegen konnten wie das bei seinem geringen Lumen und der reichlichen Gelegenheit, die es somit zur Ableitung der Reaktionswärme bot, durchaus zu erwarten war, noch etwa 50° höher hinauf Versuche angestellt werden, die ich in den folgenden beiden Tabellen 8 und 9 zusammengestellt habe.

Auch hier zeigt sich ein ähnliches Bild, wie bei den Versuchen im Rohr I in den beiden vorigen Tabellen. Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst in mässigem Tempo bis etwa 670°, um 19° höher sehr erheblich grösser zu erscheinen. Aber dieses plötzliche Ansteigen ist hier lange nicht so ausgeprägt wie bei dem weiteren U-Rohr, auch gelang es mir hier nicht, eine Temperatur mit so ungeheuer vergrösserten und während des Verlaufs einer Reihe abnehmender „Konstanten" aufzufinden, kurz die typischen Erscheinungen des Überganges von allmählicher Vereinigung zur stürmischen Verbrennung finden sich hier

θ	v_3	ϑ unk.	ϑ korr.	x	k

Tabelle 8.

670° (nur Rohr II).

$a = 0.09692$; $b = 761$; $t = 22$; $b - e_t = 744$.

θ	v_3	ϑ unk.	ϑ korr.	x	k
13.3	248.0	0.191	0.197	0.148	101.0
30	248.7	0.429	0.449	0.223	77.9
46	247.2	0.662	0.715	0.306	80.2
50	170.4	1.044	1.134	0.415	90.2
75	197.0	1.354	1.490	0.473	90.8
107	180.7	2.107	2.398	0.566	95.7
					Mittel 92.0

Tabelle 9.

689° (nur Rohr II).

$a = 0.09488$; $b = 763$; $t = 21.5$; $b - e_t = 744$.

θ	v_3	ϑ unk.	ϑ korr.	x	k
12.3	248.5	0.172	0.178	0.194	168
22.0	238.4	0.321	0.336	0.290	163
31.8	245.7	0.450	0.479	0.361	168
40.0	243.6	0.571	0.623	0.406	163
33.0	192.3	0.597	0.651	0.412	161
33.0	127.4	0.901	1.009	0.486	154
					Mittel 163

ebenfalls wieder, aber in wesentlich verflachter Form: die Reaktion in der Gasmasse kommt eben hier, wo ihr Lumen so äusserst gering ist (2 mm), so gut wie gar nicht zur Geltung. Natürlich fanden auch hier kurz oberhalb der letztbenutzten Temperatur Explosionen statt, so ziemlich regelmässig oberhalb von etwa 710°, aber auch schon bei 700°, einmal sehr überraschend bei 706°, nachdem die Reaktion eine Weile ganz ruhig verlaufen, und ein Gas von etwa 30 % Wassergehalt bei einer Erhitzungsdauer ϑ von etwa 0.16′ ausgetreten war — mithin die Vereinigung etwa doppelt so schnell als bei 689° vor sich gegangen war. Hier mögen eben sehr geringe Ursachen, kleine Druckvermehrungen durch die Oberflächenspannung der in den Leitungen und Hähnen sitzenden Wassertröpfchen oder dergleichen, genügen, um den höchst labilen Zustand des Gasgemenges zu erschüttern und die Explosion auszulösen.

Die vorstehenden Versuche bringen, glaube ich, den ersten zahlenmässigen [1]) experimentellen Beweis, für den wohl von van't Hoff zu-

[1]) Ein qualitativer Beweis des Satzes liegt ja schon in der bekannten Veränderlichkeit des Entflammungspunktes mit den äusseren Umständen: Mitscherlich, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 160 und 399 (1893). — Freyer und V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 622 (1892). — Mallard und Le Chatelier, Ann. des Mines **4**, 274 (1883). — Hélier, Ann. chim. phys. (7) **10**, 538 (1897).

erst ausgesprochenen Satz, dass die Temperatur, bei welcher eine Explosion eintritt, nichts weiter ist, als der Punkt, an welchem bei der jeweiligen Versuchsanordnung die durch die Reaktion erzeugte Wärme nicht mehr schnell genug zur Umgebung abgeleitet werden kann, um eine Erhitzung des gesamten reaktionsfähigen Systems zu verhindern. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur weist demnach an dieser Stelle durchaus nicht etwa einen Knick auf, um oberhalb desselben erheblich grössere Werte anzunehmen, wie es auf den ersten Blick erscheinen könnte. Die in der That beobachtete plötzliche Beschleunigung des Vorgangs beruht vielmehr ausschliesslich auf einer durch die Reaktion selbst hervorgebrachten Temperatursteigerung, und wenn es gelingt, die letztere zu vermeiden, wie bei meinem Rohr II in dem Temperaturgebiet, wo im U-Rohr die Explosionserscheinungen begannen, so ist die Steigerung der Geschwindigkeit mit der Temperatur auch hier eine durchaus kontinuierliche.

Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.

Der allmähliche Übergang der ruhigen Knallgasvereinigung zur Explosion findet einen weiteren sehr deutlichen Ausdruck in den Abweichungen, welche oberhalb einer gewissen Temperatur die gefundenen k-Werte von denjenigen zeigen, die sich mit Hilfe einer der üblichen Formeln für die Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit berechnen lassen.

Ich verwandte zu diesem Zwecke die von Kooij[1]) zuerst benutzte Form dieser Beziehung:

$$\log k = -\frac{A}{T} + B \log T + \text{Konst.},$$

die mir auch oben bei der Jodwasserstoffzersetzung[2]) guten Anschluss an die Versuchsresultate gegeben hatte[3]).

Zur Berechnung der Konstanten benutzte ich die im Rohr II gefundenen k-Werte für 482°, 572° und 652°, und erhielt so eine für Rohr II annähernd gültige Form; die für Rohr I wurde aus dieser abgeleitet durch Subtraktion des log 5, da sich die Geschwindigkeiten in Rohr I zu denen von II etwa wie 1:5 verhielten.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 155 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **29**, 303. 306 (1899).

[3]) Gleichungen mit zwei Konstanten — $\log k = B \log T +$ Konst.; $\log k = \frac{A}{T} +$ Konst.; vergl. van't Hoff, Vorlesungen **1**, 229 — gaben durchaus keinen Anschluss an die Versuche.

Tabelle 10.

600° (nur Rohr II).

$a = 0{\cdot}1020$; $b = 752$; $t = 22$; $b - e_t = 732$.

Θ	v_s	ϑ unk.	ϑ korr.	x	k
41	221·5	0·702	0·716	0·106	17·0
47	132·6	1·34	1·38	0·185	16·7
106	175·7	2·29	2·41	0·253	16·2
127	176·0	2·78	2·95	0·296	16·7
60	63·5	3·58	3·82	0·364	18·6
135	101·6	5·04	5·47	0·434	18·8
				Mittel	17·3

Tabelle 11.

$$\text{Rohr I:}\quad \log k = -\frac{16298}{T} - 48{\cdot}455 \log T + 162{\cdot}561.$$

$$\text{Rohr II:}\quad \log k = -\frac{16298}{T} - 48{\cdot}455 \log T + 163{\cdot}261.$$

	Rohr I		Rohr II		
	k gef.	k ber.	k gef.	k ber.	n
482°	0·0624	0·055	0·276	(0·276)	
					1·75
509°	0·266	0·24	1·26	1·21	
					1·47
572°	2·35	2·88	14·4	(14·4)	
600°	—	6·11	17·3*	30·5	1·27
638°	39·0	12·9	63·5	64·6	
					1·15
652°	ca. 600	15·9	79·4	(79·4)	
670°	Expl.		92·0*	99·4	
689°			163 Expl.	136	

Auf diese Weise entstand die Tabelle 11. Derselben muss ich indes erst noch eine Reihe bei 600° mit dem Schlangenrohr allein angestellte Versuche vorausschicken, die, nur für die Prüfung des Temperaturverlaufs der Geschwindigkeit angestellt, bisher noch keinen Platz gefunden haben. In dieser Zusammenstellung zeigen die k-Werte des Rohres II, mit Ausnahme der mit einem * versehenen und natürlich des der Explosionstemperatur vorausgehenden, einen sehr guten Anschluss an die Formel; die von I erheblich weniger, sie wachsen etwas langsamer als der Formel entspricht — natürlich wieder abgesehen von dem Temperaturgebiet in der Nähe des Entflammungspunktes, wo viel grössere Abweichungen auftreten.

Dass die Geschwindigkeit im Rohr I langsamer wächst als im Rohr II ist nun sehr überraschend; denn a priori wäre bei der qualitativen Gleichheit beider Rohre auch gleiches Wachstum der beiden Konstanten zu erwarten gewesen; dass es ausbleibt, lässt schliessen, dass die Rohre nicht gleichmässig waren hinsichtlich ihrer hier in Betracht kommenden Oberflächenbeschaffenheit. Und das war ja in der That der Fall, das Rohr I war mit Salpetersäure ausgewaschen worden, das Rohr II nicht; dadurch blieb im Schlangenrohr irgend ein Rückstand (wahrscheinlich von der Darstellung der Rohre herrührender und beim Abkühlen darin niedergeschlagener Dampf von Alkalien u. dergl.) zurück, der eine Abweichung im Gange der Beschleunigung durch Temperaturzunahme in beiden Rohren hervorrief. Demselben Rückstand war es auch, wie ich oben erwähnte, zuzuschreiben, dass ich mit diesem Schlangenrohr erheblich höhere Geschwindigkeitskonstanten erhielt, als mit dem alten, das ebenfalls mit Salpetersäure gereinigt war, und eben diese Verunreinigungen bewirkten schliesslich die Abweichungen, welche die mit einem * bezeichneten k-Werte im Rohr II von der benutzten Gleichung ergaben.

Ich habe nämlich die Versuche angestellt im wesentlichen in der Reihenfolge 482°, 509°, 572°, 638°, 652°, 689°, daran anschliessend einige erfolglose Versuche über 700°, die meist zu Explosionen führten, und endlich die bei 670° und 600°.

Durch die hohe Temperatur und die in den höchsten Wärmegraden verwendeten recht lebhaften Gasströme wurde nun allem Anschein nach die im Rohr II vorhandene beschleunigende Verunreinigung verdampft, so dass das Rohr immer unwirksamer wurde; dieser Fehler macht sich natürlich nicht bemerkbar, so lange man bei immer ansteigender Temperatur arbeitet; begiebt man sich aber von der höchsten Temperatur wieder zu denen hinunter, die man früher schon benutzt hatte, so dass nunmehr die lange Reihe der die Wirksamkeit des Rohres herabsetzenden Versuche zwischen den alten und neuen Bestimmungen liegt, so äussert sich naturgemäss die mit dem Rohr vorgegangene Veränderung in einem Zurückbleiben der neuen Resultate gegen die alten. Daher erklärt sich denn leicht der mässige Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen k-Wert bei 670°, und die erhebliche Differenz der beiden Grössen bei 600°.

Es folgt aber auch leider aus dieser Überlegung, dass die in Tabelle 11 enthaltenen Zahlen nicht die wirkliche Zunahme der Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung mit der Temperatur darstellen, dass vielmehr dieselbe sicherlich grösser ist, als aus diesen Versuchen hervorgeht.

Aber dieser Unterschied dürfte nicht sehr erheblich sein; bei 600° bleibt der nach der vorhergegangenen langen Benutzung gefundene Wert von k (17·3) hinter dem, den das Rohr II vor den Versuchen bei höherer Temperatur dort hätte liefern müssen (30·5), um 43 % zurück, und dieser Fehler verteilt sich auf die von 638° bis 689° angestellten Versuche derart, dass die Beträge desselben um so grösser sind, je später die betreffenden Versuche vorgenommen wurden. Dabei kämen in den höchsten zuletzt benutzten Temperaturen die grössten, bei 572° aber schon kaum noch merklichen Korrekturen in Betracht, wie sich aus der Unveränderlichkeit der k-Werte, trotz der langen Dauer der Versuche, bei 572° ergiebt.

Das Bild, das die Tabelle 11 liefert, ist daher bis 572° ziemlich genau richtig und würde sich für die höheren Wärmegrade auch bei Berücksichtung dieses Fehlers nicht erheblich ändern; die Werte von n in der letzten Kolumne, welche wie früher[1]) den Faktor darstellen, um den die Geschwindigkeit bei 10° Temperatursteigerung zunimmt, würden nur etwas weniger mit wachstenden Wärmegraden abnehmen, vielleicht von 1·75 auf 1·30, statt von 1·75 auf 1·15 — mehr macht der Fehler von 43 %, der sich auf alle Versuche verteilt, sicherlich nicht aus.

Demnach zeigt sich auch bei der Knallgasvereinigung, wo es sich um eine ausschliesslich „katalytische" Reaktion handelt, ganz der übliche Temperaturverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit. Wesentlich Neues würde daher auch eine exakte Feststellung desselben nicht erbracht haben, und ich habe um so eher von einer Wiederholung der in ihrer Gesamtheit doch recht langwierigen Versuche abgesehen, als inzwischen alle meine Porzellanrohre zerbrochen waren, und die Anschaffung eines Ersatzes für dieselben lange Zeit würde in Anspruch genommen haben.

Ich begnüge mich deshalb durch die vorliegende Untersuchung über die Knallgasvereinigung folgende Sätze festgestellt zu haben:

1. Es ist mir trotz ganz analoger Versuchsanordnung nicht gelungen, Héliers Resultate, betreffend die „falschen Gleichgewichte", irgendwie wieder zu erhalten, ohne dass ich indes angeben könnte, worin dieser Unterschied unserer Ergebnisse seinen Grund hat.

2. Es verlief vielmehr bei meinen Versuchen der untersuchte Vorgang bis zum Aufbrauch der reagierenden Elemente, und zwar nach

[1]) beim Schwefelwasserstoff: Diese Zeitschr. **29**, 332 (1899).

dem zu erwartenden für eine trimolekulare Reaktion gültigen Gesetz der dritten Ordnung.

3. Durch den Vergleich mehrerer Porzellangefässe von verschiedenem Volum bei verschiedener Oberfläche konnte nachgewiesen werden, dass die Knallgasvereinigung bis etwa 600° so gut wie ausschliesslich an den Gefässwänden vor sich geht, mithin eine katalytische Reaktion ist.

4. Beim Übergang aus der ruhigen Vereinigung zur stürmischen Verbrennung und zur Explosion, der bei gesteigerter Temperatur eintritt, konnten die von van't Hoff zur Erklärung des Zustandekommens der Explosionen ausgesprochenen Sätze in quantitativer Form durch den Versuch verifiziert werden.

5. Der rechnerische Vergleich der bei den verschiedenen Temperaturen beobachteten Geschwindigkeiten zeigt ganz das altgewohnte Bild, wenn auch im vorliegenden Falle die Zahlenwerte, welche den Temperaturverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit wiedergeben, infolge eines Versuchsfehlers etwas unsicher sind.

Bemerkung wider Herrn Heinrich Debus.

Von

Georg W. A. Kahlbaum.

In dem letzten Heft (Seite 266—294) dieser Zeitschrift tritt Herr Heinrich Debus zum dritten Mal für eine von ihm verfochtene Idee über die „Genesis von Daltons Atomtheorie“ in die Schranken. Ich hätte keinen Grund, von der Arbeit Notiz zu nehmen, wenn mir auf Seite 291 nicht, und zwar recht unverblümt, vorgeworfen würde, dass ich dem Texte Daltons absichtlich eine „falsche Übersetzung“ [1]) untergeschoben hätte, weil dieselbe sich eher gegen die Ansicht des Herrn Debus und zu Gunsten seiner Gegner, als umgekehrt deuten liesse. Wäre das richtig, so hätte ich unlauter gehandelt, ich muss mich also dagegen wenden.

Herr Debus giebt auf Seite 290, § 26 zunächst den englischen Text der inkriminierten Stelle, lässt dann eine seiner verschiedenen Übersetzungen derselben folgen und fährt dann fort:

„Die Übersetzung des Herrn Kahlbaum sagt“; es folgt dann, zwar nicht ganz wörtlich, wie sich das gehört hätte, meine angebliche Übersetzung, und lautet es im Text bei Herrn Debus dann weiter: „wie man sieht, ist die Übersetzung von Kahlbaum nicht korrekt.“

Zunächst ist die Übersetzung überhaupt nicht von mir, und Herr Debus weiss das sehr genau, sagt er doch besonders geschmackvoll fünf Zeilen tiefer: „Kahlbaum giebt an, diese Stelle aus Wolffs Übersetzung . . . . abgeschrieben zu haben.“ Wenn also Herr Debus weiss, dass die Übersetzung gar nicht von mir ist, wie kommt er dann dazu, sie „Übersetzung von Kahlbaum“ zu nennen und unter dieser Bezeichnung zu tadeln?

Ich habe allerdings wörtlich die deutsche Übersetzung von Friedrich Wolff aus dem Jahre 1812 zitiert, wie ich das immer, wenn es mir möglich war, gethan habe, weil gleichzeitige Übersetzungen u. s. gl. U. immer den Vorzug verdienen. Wie weit entfernt ich davon gewesen bin, Herrn Debus damit einen Tort spielen zu wollen, geht doch

[1]) A. a. O. Seite 291.

wohl mit wünschenswertester Deutlichkeit daraus hervor, dass ich just an dieser Stelle die Übersetzungskünste des Herrn Debus lobend erwähne mit folgenden Worten: „„Das im Textbuch lautende „confused idea" giebt er (Debus) glücklicher mit „verworrene Vorstellung" wieder [1]).""

Neben dem ganz allgemeinen Grund, dass ich gleichzeitige Übersetzungen, weil sie von fortgeschrittenen Anschauungen nicht beeinflusst sein können, prinzipiell bevorzuge, hatte ich aber in dem besonderen Falle auch noch einen besonderen Grund, nicht noch mit einer eigenen Übersetzung hervorzutreten. Denn ausser der schon genannten, von mir benutzten und zitierten Übersetzung von Wolff lagen noch mehrere andere vor. Davon lautete die erste:

1. „Ich hatte damals eine verworrene Vorstellung, wie wohl viele noch haben, dass die Molekeln aller Gase von derselben Grösse sind, d. h. ein gegebenes Volumen Sauerstoff enthält genau so viele Molekeln wie ein gleiches Volumen Wasserstoff unter gleichen physikalischen Bedingungen; oder wenn nicht so, dass wir keine Daten hätten, die Frage zu entscheiden [2])."

Die zweite Übersetzung lautet:

2. „. . . . hatte ich eine konfuse Idee, wie viele, wie ich glaube, wohl noch jetzt haben, dass die Molekeln der Gase alle von gleicher Grösse sind, oder dass ein gegebenes Volumen von Sauerstoff ebenso viele Molekeln wie ein gleich grosses Volumen von Wasserstoff enthält; oder, wenn nicht, dass wir keine Daten zur Beantwortung der Frage haben [3])".

Wie man sieht, stimmen die beiden Übersetzungen keineswegs überein, von anderem abgesehen, heisst es einmal: „dass die Molekeln aller Gase von derselben Grösse sind", und das andere Mal: „dass die Molekeln der Gase alle von gleicher Grösse sind", und eines kann doch nur im Texte stehen. Dabei sind beide Übersetzungen von demselben, nämlich beide von Herrn Debus. Hätte ich in dem Falle wirklich gut gethan, noch eine neue meinerseits dazu zu liefern, oder hätte ich etwa Herrn Debus „abschreiben" sollen? Hätte ich letzteres thun wollen, so wäre mir die Wahl schwer geworden, denn die eine wie die andere Fassung ist „nicht korrekt!" Und das muss Herr Debus zugestehen,

---

[1]) Kahlbaum, Monographien aus der Geschichte der Chemie. Heft 2. S. 12. Anmerkg. 1.

[2]) Über einige Fundamentalsätze der Chemie. Von Dr. H. Debus. Seite 52. Kassel 1894.

[3]) Diese Zeitschrift 24, 331 (1897).

denn er selbst giebt noch eine dritte und vierte Version, die wie folgt lauten:

3. „Zu der Zeit, als ich die Theorie der gemischten Gase entwickelte, hatte ich eine konfuse Idee, wie viele, wie ich vermute, noch jetzt haben, dass die Partikeln aller Gase von gleicher Grösse sind[1]).“

Diesem Satze fügt Herr Debus hinzu: „(vergl. Z. **24**, 331; § 7).“

Das ist recht bedenklich, denn allgemeinem Gebrauch entsprechend muss man darnach annehmen, der vorherstehende Satz sei ein Zitat der angegebenen Stelle; das ist er aber durchaus nicht! An der angeführten Stelle findet sich die Fassung, wie ich sie als „zweite Übersetzung“ weiter oben abgedruckt habe.

Und wie lautet nun die vierte Übersetzung? Und dass es sich wieder um eine solche handeln soll, bezeugen die vorangestellten Worte des Herrn Debus:

„Dalton sagt auf Seite 187—188 seines berühmten Werkes „New System of Chemical Philosophy“.

Die vierte Übersetzung lautet:

4. „Zur Zeit, als ich meine Theorie der gemischten Gase entwickelte, hatte ich eine irrige Vorstellung, wie viele wohl noch haben, dass alle Gase gleiches Molekularvolumen besitzen[2])!“

Also vier verschiedene, sich durchaus nicht deckende Versionen — es handelt sich ja um Übersetzungen — des gleichen Textes giebt Herr Debus selbst, von denen auch nicht eine wenigstens in gutem Deutsch geschrieben ist; und wenn ich mich vernünftigerweise dann an eine 80 Jahre ältere halte, so unterstellt er mir, ich verfolgte damit ganz besonders schlimme Absichten.

Noch an einer anderen, diesmal aber wirklich von mir übersetzten Stelle hat Herr Debus etwas auszusetzen. Da lautet der Text:

„„He (Dalton) never appears to have believed in the „law of equal volumes“, and this only occurred to him as a possible alternative, at once shown to be inconsistent with fact, to the statement which he recognised as the true one, viz. „that no two elastic fluids agree in the size of their particles“ (R. 47)[3]).

Ich liess mich bei meiner Übersetzung von folgenden Gedanken leiten: Fälle, wie der hier vorliegende, müssen sich immer und unbedingt in drei verschiedenen, zeitlich voneinander getrennten, Denkprozessen abspielen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 290 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **20**, 370 (1896).

[3]) (R. 47) bedeutet Roscoe Seite 47.

1. Aufstellung der zwei Alternativen.

Während dieses Denkgeschäftes wird an die Möglichkeit beider geglaubt (occured him as possible). Dass der Glaube daran kein Evangelium zu sein braucht, liegt deutlich in dem von mir eingeschobenen Wort „fest“ in „glaubte nicht fest“, und in dem „liess es nur bedingt gelten“.

2. Erkennen des Widerspruchs der einen Alternative mit den Thatsachen.

Auch dieses Denkgeschäft erfordert Zeit, während dieser Zeit des Prüfens an den Thatsachen ist auch immer noch die Möglichkeit des Bestehenbleibens nicht ganz fallen gelassen, sie ist nur erschüttert; denn sonst würde nicht erst noch geprüft.

3. Das Aufgeben der einen Alternative, was nun nach erfolgter Prüfung sofort geschieht. —

Für Herrn Debus liegt die Möglichkeit vor, dass alle drei Vorgänge in ein Zeitmoment zusammenfallen. Wie ich das Wort „Alternative“, denn in ihm liegt der Kern der Frage, verstehe, leugne ich diese Möglichkeit; und deshalb habe ich den allerdings nicht ganz leicht zu übersetzenden Passus wie folgt wiedergegeben.

„Überhaupt scheint er an das Gesetz gleicher Volumina niemals fest geglaubt zu haben und lies es nur bedingt gelten; als sich dann später zeigte, dass es mit den Thatsachen nicht in Einklang zu bringen war, griff er sogleich zu derjenigen Aufstellung, die er als die einzig sichere erkannt hatte, nämlich der, „dass auch nicht zwei elastische Flüssigkeiten gleich grosse Teilchen haben.“

Herr Debus übersetzt:

„„Er scheint an die Hypothese $M/S = C$ nie geglaubt zu haben, sie erschien ihm als eine Alternative, die er sogleich, als der Erfahrung widersprechend, verwarf, um den als wahr erkannten Satz, dass keine zwei Gase mit gleichen Molekularvolumen existieren, anzunehmen“ (R. 47).““

So lautet wörtlich im Bd. **20**, Seite 369 dieser Zeitschrift das, was Herr Debus seine „Übersetzung“ nennt, und von der er behauptet, sie sei korrekter als meine „Übertragung“! — Nun, das ist Geschmackssache, über die ich mit Herrn Debus nicht rechten mag, so wenig wie darüber, ob es erlaubt ist, falsch zu zitieren, wie sich Herr Debus dies in beiden obigen Fällen gestattet hat; indem er meine sowohl wie seine Übersetzung, allerdings im umgekehrten Sinne, d. h. meine zu Ungunsten, seine zu Gunsten grösserer Übereinstimmung mit dem englischen Text, ändert.

Über die Schwierigkeit, die es macht, eine exakte Übersetzung zu liefern, habe ich mich seiner Zeit unter Berufung auf einen der grössten lebenden Philologen deutlich ausgesprochen; und ich bin weit davon entfernt anzunehmen, dass es mir gelungen sei, die 190 Seiten englischen Textes, trotz der grossen Mühe, die ich darauf verwendet habe, fehlerlos zu übertragen. Auch daran zweifle ich nicht, dass Herr Debus, der ein Menschenalter in England zugebracht hat, hier und da einen treffenderen, deckenderen deutschen Ausdruck finden wird, besonders wenn es sich darum handelt, einzelne, herausgegriffene Sätze und nicht ein ganzes Buch wiederzugeben, und wie schwer ihm auch dies noch fällt, zeigen seine vier verschiedenen Versuche. Gegen die Behauptung aber, ich hätte falsch übersetzt oder eine falsche Übersetzung „abgeschrieben" in der Absicht, Daltons Ansicht zu entstellen, muss ich doch nachdrücklich und ausdrücklich Verwahrung einlegen.

Basel, Physikalisch-chemisches Laboratorium, den 24. Juli 1899.

Die Schmelzwärme des Naphtylamins und des Diphenylamins in Beziehung zu deren Molekulargefrierpunktserniedrigungen.

Von

J. M. Stillmann und **R. E. Swain.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die vorliegende Untersuchung erhielt ihre Anregung durch die bekannten Widersprüche zwischen den beobachteten und den nach van't Hoffs Formel, $K = \frac{1{\cdot}991\, T_0^2}{100 \times W}$, berechneten molekularer Gefrierpunktserniedrigungen des Naphtylamins und des Diphenylamins [1]).

Die beobachteten Zahlen stammen aus den Bestimmungen von J. F. Eykman [2]). Die bisher berechneten Zahlen beruhen auf den Schmelzwärmebestimmungen von Battelli. Darüber sagte Eykman [3]): „Nur zeigen die Konstanten für Diphenylamin und Naphtylamin eine ziemlich erhebliche Abweichung, doch glaube ich vermuten zu dürfen, dass dieses auf eine nicht genaue Bestimmung der Schmelzwärme zurückzuführen ist.“ Eykman drückte die Absicht aus, die Schmelzwärmen der betreffenden Körper experimentell zu kontrollieren. Da indessen seitdem nichts in der Richtung erschienen ist, schien es uns als von genügender Bedeutung, diese Schmelzwärmen zu bestimmen, um möglicherweise die genannten Abweichungen zu beseitigen.

Unsere Arbeit teilte sich in drei Aufgaben, erstens, möglichst reine Körper zu bekommen, zweitens, die von Eykman bestimmten Molekular-Gefrierpunktserniedrigungen zu kontrollieren, und drittens, die Schmelzwärmen zu bestimmen.

Das Reinigen der Körper geschah durch wiederholtes Umkrystallisieren, und zwar des Naphtylamins aus Ligroin, des Diphenylamins aus Äther. Proben wurden endlich erhalten. die als rein angesehen wurden und folgende Konstanten ergaben

---

[1]) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie. 2. Auflage. S. 151—152.

[2]) Diese Zeitschr. 3, 203. 1889. [3]) Loc. cit.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Naphtylamin	50·1	300
Diphenylamin	54·0	309

Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen wurden demnächst mit Beckmanns Apparat bestimmt, wobei die wertvollen Ratschläge von E. H. Loomis[1]), in seiner gründlichen Arbeit darüber, befolgt wurden. Die von uns gefundenen Werte stimmten gut mit Eykmans überein und brauchen nicht wiedergegeben zu werden.

Die einzige übrig bleibende Ursache von experimentellem Irrtum war also, wie Eykman vermutete, in den Schmelzwärmebestimmungen zu suchen. Die Werte dieser Konstanten von Battelli sind als 21·3 für Diphenylamin und 22·3 für Naphtylamin angegeben[2]).

Die meisten der zuverlässigsten kalorimetrischen Methoden für die Bestimmung der Schmelzwärme sind gegründet auf die Bestimmung des Wärmeäquivalents des schmelzenden Eises oder auf die Temperaturveränderungen, welche in einer Flüssigkeit, deren Temperatur unter dem Schmelzpunkte der Substanz liegt, durch das Eintauchen der betreffenden Substanz im flüssigen Zustande bewirkt werden, indem die Substanz fest wird und ihre Schmelzwärme abgiebt. Von allen den erstgenannten Methoden ist Bunsens Eiskalorimeter wahrscheinlich die zuverlässigste, jedoch hat derselbe bei gewöhnlicher Temperatur, wenigstens bei uns in Kalifornien, noch beträchtliche Fehlerquellen, die schwer zu beseitigen sind.

In den Versuchen, eine Methode zu finden, die für unseren Zweck genügend genau war, haben wir endlich Anwendnung gemacht von einer Methode, die von Prof. Waterman benutzt wurde, um die spezifische Wärme der Metalle zu bestimmen. Einige Veränderungen wurden in diesem Apparat für unsere Zwecke gemacht.

Die Form des Apparates war im allgemeinen sehr ähnlich der von Waterman angewandten, mit Ausnahme der Einrichtungen, welche dazu dienen, die Substanz, deren spezifische Wärme zu bestimmen ist, vorzuwärmen und in das Kalorimeter einzuführen.

Der Apparat[3]) besteht aus einer Röhre A (Fig. 1), welche als Kugel eines Luftthermometers dient, und welche mit einem Manometer B, be-

---

[1]) Physical Review **1**, 270; **3**, 199 u. 274.

[2]) Nernst, loc. cit., S. 152.

[3]) Die Anwendung des Watermanschen Apparates für unsere Zwecke und die Überwindung der damit verbundenen Schwierigkeiten hat während meiner Abwesenheit Herr Swain allein ausgeführt. Herrn F. Sanford, Professor der Physik an der hiesigen Universität, sind wir für seine wertvollen Ratschläge verbunden, und sprechen wir hierdurch unseren verbindlichsten Dank aus.

stehend aus einem U-förmigen Kapillarrohr, mit Hahn *C* versehen, verbunden ist. *A* ist in einem Gefäss *D* von fünf Litern Inhalt eingetaucht. Das Gefäss *D* wird beinahe voll Wasser gehalten, um die Luft in *A* vor schnellen Temperaturwechseln zu schützen, und um die Temperatur derselben konstant zu erhalten. Erdöl von spezifischem Gewicht 0·82 wird als Druckindikator in dem Kapillarrohr *B* angewandt. Als das eigentliche Kalorimeter dient ein Rohr *E*, 18 mm im Durchmesser, aus dünnem Kupfer, mit einer Mischung von Lampenruss, Terpentinöl und Schellack angestrischen, um die Ausstrahlung zu vermehren. Dieses

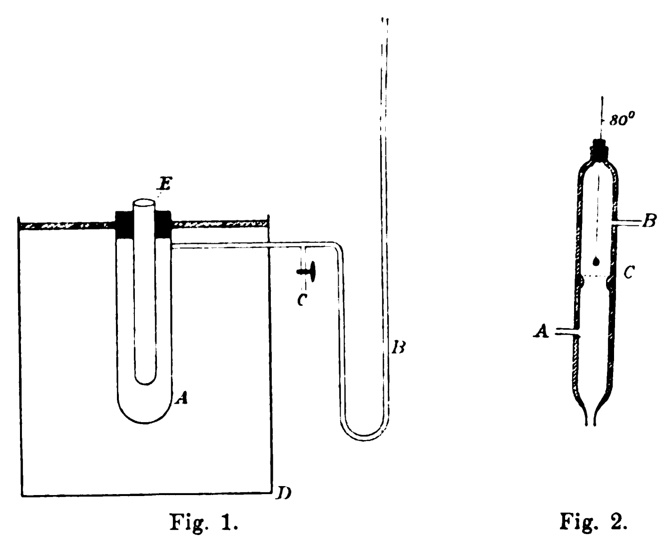


Fig. 1. Fig. 2.

Rohr durchdringt den Gummistöpsel, welcher das Rohr *A* schliesst. Das so erhaltene Luftthermometer war gegen sehr geringe Temperaturveränderungen empfindlich; $^1/_{10}{}^0$ verursacht eine bemerkbare Höhenveränderung der Flüssigkeitssäule in dem Manometer.

Wasser von 0° wird in einem dünnen Glasrohr, mit Ausflusshahn versehen, bereit gehalten. Dasselbe wird in einen mit Eis gefüllten Glasmantel gestellt. Ein kleines Thermometer wird in das Rohr gehängt, mit der Kugel neben dem Ausfluss. Die ganze Einrichtung wird so aufgehängt, dass der Ausflusshahn des Eiswasserrohrs schnell und leicht über die Mündung des Kupferrohrs gebracht werden kann.

Der Apparat zum Vorwärmen der Substanz, deren spezifische oder Schmelzwärme zu bestimmen ist, ist in Fig. 2 gegeben. Ein kleines cylindrisches Gefäss aus Silber von solcher Grösse, dass es leicht in das obengenannte Kupferrohr (*E* Fig. 1) eingeführt werden kann, wird in einen mit Asbest umwickelten Glasmantel gestellt und ruht auf

einem Drahtnetz *C*. Letzteres ruht auf Vorsprüngen in dem Glasrohr, kann aber leicht umgestürzt werden durch Ziehen eines Fadens, welcher daran befestigt ist. Alkoholdampf kann durch das Seitenrohr *A* hereingeleitet und bei *B* wieder ausgeführt werden. Durch den im oberen Ende des Rohrs gesetzten Stöpsel dringt ein Thermometer, dessen Kugel nicht weit von dem Drahtnetz *C* steht.

Die Ausführung der Schmelzwärmebestimmung geschieht wie folgt. Der silberne Cylinder mit Deckel wird gewogen, mit Substanz gefüllt und wieder gewogen und dann auf das Drahtnetz *C* (Fig. 2) gebracht und Alkoholdampf zwei Stunden lang durch den Mantel geleitet, da Experimente mit dem Thermometer in dem zum Teil gedeckten Cylinder eingetaucht, gezeigt hatten, dass die Temperatur nach etwa einer Stunde konstant wird.

Das Glasrohr für Eiswasser wird gleichzeitig mit Wasser bei 0° gefüllt und in den mit Eis gefüllten Mantel gestellt. Das grosse Gefäss, *D* Fig. 1, wird dann mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt, das Kupferrohr *E* herausgenommen und mit genügendem Wasser von Zimmertemperatur versehen, um den Silbercylinder zu bedecken, wenn dieser eingeführt wird. Kupferrohr mit Wasser wird gewogen und darauf wieder dicht in das Rohr *A* gesetzt und der Hahn *C* geschlossen. Irgend ein Unterschied zwischen der Temperatur des Gefässes *D* und der des Rohres *E* wird von dem Manometer *B* angezeigt, und den Apparat lässt man einige Augenblicke stehen, bis ein solcher Unterschied wieder verschwindet. Der Hahn *C* wird dann wieder geöffnet, um die Flüssigkeitssäulen zu gleichem Stande zu bringen. Die Temperatur in dem Rohre *E* wird durch ein kleines eingehängtes Thermometer kontrolliert.

Jetzt öffnet man den Hahn des Eiswasserrohres und lässt einige Tropfen entfliessen. Der Vorwärmer mit dem Silbercylinder wird nun schnell über das Rohr *E* geschwungen und der Silbercylinder hineinfallen gelassen durch Ziehen des an dem Drahtnetz befestigten Fadens. Der Vorwärmer wird dann schnell entfernt und das Eiswasserrohr in dessen Stelle über dem Kalorimeter geschwungen. Wasser wird daraus schnell zugesetzt, bis die Flüssigkeitssäule in dem Manometer zu ihrem früheren Stande zurückzukehren anfängt. Darauf wird das Wasser sorgfältig tropfenweise zugesetzt, bis die ursprüngliche Temperatur erreicht ist, welches durch die Rückkehr der Flüssigkeit in *B* auf ihren früheren Stand angezeigt wird. Nur kurze Zeit wird gebraucht, um eine Bestimmung auszuführen, und da die Temperatur des Kalorimeters dieselbe ist wie die des Zimmers, einige Augenblicke ausgenommen,

wird keine Berichtigung wegen Ausstrahlung nötig. Der Wasserwert des Kalorimeters hat auch aus denselben Gründen keine Bedeutung. Zum Schluss muss das Rohr E samt Cylinder und zugesetztem Wasser nochmals gewogen werden, um die Menge des zugesetzten Eiswassers zu bestimmen.

Um die Schmelzwärme zu berechnen, mussten wir natürlich die spezifische Wärme der Substanzen in dem flüssigen sowohl, als in dem festen Zustande bestimmen. Die spezifische Wärme der beiden Substanzen wurde in demselben Apparate bestimmt. Für Naphtylamin z. B. wurde die spezifische Wärme zwischen 78·4° und einer Temperatur einige Grade über dem Schmelzpunkt 50·1° dadurch bestimmt, dass wir das Wasserbad D, Fig. 1, zu einer Temperatur über dem Schmelzpunkte erhitzten und den Silbercylinder mit der flüssigen Substanz (bei 78·4°) hineinfallen liessen. Die spezifische Wärme im festen Zustande wurde in ähnlicher Weise bestimmt, indem der Silbercylinder, anstatt auf 78·4° durch Alkoholdampf, auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Naphtylamins erhitzt wurde und darauf in das Kalorimeter, dessen Wasserbad die Zimmertemperatur hatte, eingeführt wurde.

Die Ergebnisse unserer Bestimmungen sind wie folgt, wo

M = Gewicht der gebrauchten Substanz,
m = Gewicht des angewandten Eiswassers,
t = Temperatur des angewandten Eiswassers,
θ = Temperatur des Kalorimeters (des Wasserbades),
T = Temperatur des Silbercylinders und der darin enthaltenen Substanz, als sie in das Kalorimeter eingeführt wurde,
W = Schmelzwärme,
S = spezifische Wärme.

Diphenylamin.

M	t	θ	T	m	S
		a. Spez. Wärme in flüssigem Zustande.			
5·4360	0·20°	56·2°	78·4°	1·134	0·475
5·6245	0·10	56·5	78·4	1·137	0·4707
4·9521	0·20	56·4	78·4	1·017	0·468
				Mittel	0·4712
		b. Spez. Wärme in festem Zustande.			
5·7620	0·20	24·0	50·1	2·885	0·408
5·6486	0·20	24·5	50·6	2·746	0·403
5·9211	0·20	24·2	50·4	2·925	0·405
				Mittel	0·4053

M	*t*	θ	*T*	*m*	*W*
		c. Schmelzwärme (Schmelzpunkt 54°).			
6·1232	0·20°	24·6°	78·4°	12·488	23·81
6·0546	0·30	24·8	78·4	12·356	24·09
5·9192	0·20	24·7	78·4	12·049	23·85
5·8340	0·10	24·6	78·4	11·919	23·96
6·1461	0·20	24·4	78·4	12·728	24·12
6·2820	0·20	24·4	78·4	12·967	24·01
					Mittel 23·97

Das Gewicht des Silbercylinders mit Deckel war 5·055 g.

Naphtylamin.

		a. Spez. Wärme in flüssigem Zustande.			*S*
4·3652	0·30	53·2	78·4	0·986	0·4100
4·1631	0·20	53·3	78·4	0·941	0·4111
4·0230	0·20	53·4	78·4	0·907	0·4104
					Mittel 0·4105
		b. Spez. Wärme in festem Zustande.			
4·6231	0·10	21·2	48·2	2·599	0·3789
4·8133	0·10	21·3	48·4	2·648	0·3722
4·2452	0·10	21·1	48·3	2·414	0·3730
					Mittel 0·3747
		c. Schmelzwärme (Schmelzpunkt 50·1°).			*W*
6·6201	0·30	23·6	78·4	14·050	25·51
5·8840	0·20	24·2	78·4	12·160	25·60
6·2462	0·20	24·1	78·4	12·878	25·39
6·3171	0·30	24·3	78·4	13·022	25·70
6·1824	0·20	24·4	78·4	12·655	25·75
					Mittel 25·59

Wenn wir diese Werte für die Schmelzwärme der zwei genannten Substanzen in die van't Hoffsche Formel setzen, so erhalten wir für die berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen des Naphtylamins 81·2, des Diphenylamins 88·8, welche ziemlich gut mit den von Eykman experimentell bestimmten Werten von 78 (Naphtylamin) und 88 (Diphenylamin) übereinstimmen. Jedenfalls verschwinden die bisher bestehenden grossen Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten.

Wir beanspruchen für die oben gefundenen Schmelzwärmen nicht die höchste Genauigkeit, welche diese Methode zu liefern vermag. Ein Kalorimeterrohr aus Silber würde empfindlicher sein, als das von uns angewandte kupferne Rohr. Die Methode, die Substanz zu erwärmen und einzuführen, kann auch wahrscheinlich verbessert und dadurch die ziemlich grosse Berichtigung wegen der spezifischen Wärme vermieden werden.

Chem. Labor. Stanford-University, Kalifornien.

Zur Frage von den „falschen Gleichgewichten“.

Von

P. Duhem[1]).

Zu wiederholten Malen habe ich den Begriff der falschen chemischen Gleichgewichte betont, und Herr H. Pélabon hat meine theoretischen Betrachtungen durch zahlreiche und wichtige experimentelle Bestimmungen gestützt. Die Experimentalarbeiten von Herrn Pélabon und die theoretischen Untersuchungen, welche sich daran knüpfen, sind unlängst von Herrn Max Bodenstein[2]) lebhaft angegriffen worden, nach dessen Meinung sich durch neue Versuche keine Stütze für die thatsächliche Existenz der falschen Gleichgewichte erbringen liess.

Ich möchte nun diese so scharfe Ansicht von Herrn M. Bodenstein hier näher untersuchen.

Zunächst sei bemerkt, dass Herr M. Bodenstein von den Arbeiten, die er kritisiert, nur eine ziemlich oberflächliche Kenntnis genommen hat. Zuvörderst zitiert er meine theoretischen Untersuchungen lediglich nach der Darlegung, welche davon in der Thèse von Herrn Pélabon gegeben ist, weil mein „Traité élémentaire de mécanique chimique“, wie er sagt, „nicht zu seiner Verfügung steht“. Da dieses Buch im Handel zu haben ist, klingt die Entschuldigung befremdend.

Auch von Herrn Pélabons Arbeiten hat Herr Max Bodenstein nicht alle gelesen. Besonders für die Bildung des Schwefelwasserstoffes, mit der wir uns speziell beschäftigen wollen, kennt Herr Max Bodenstein nicht die ausgedehnte Arbeit, welche Herr Pélabon in den „Mémoires de la Société des Sciences Physiques et naturelles de Bordeaux[3])“ veröffentlicht hat. Aber noch mehr: während er eine von Herrn Pélabon in den Comptes rendus de l'Académie des sciences **124**, 686 veröffentlichte Notiz zitiert, erwähnt er eine Notiz desselben Autors

[1]) Deutsch von G. Bredig.

[2]) Diese Zeitschr. **29**, 147. 295. 315.

[3]) Sur l'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide et sur la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène (Mém. de la Soc. des Sciences Phys. et nat. de Bordeaux (5) **3**, 257).



nicht, welche sich auf Seite 35 desselben Bandes befindet, und deren Lektüre ihm einen schweren Irrtum erspart hätte.

Infolge dieser allzu wenig gründlichen Kenntnis der Arbeiten, die er zitiert, ist Herr Bodenstein dazu geführt worden, seinen Lesern eine vollständig falsche Vorstellung über den Inhalt dieser Arbeiten zu geben.

Bei jeder Untersuchung über die chemischen Gleichgewichte ist es eine Hauptfrage, zu wissen, ob man das System bei konstanter Temperatur genügend lange erhitzt hat, so dass das Gleichgewicht sicher eingetreten ist. Herr M. Bodenstein (S. 157) wirft Herrn Pélabon vor, die Prüfung dieser Frage vernachlässigt zu haben.

„Der Beweis, dass die falschen Gleichgewichte wirkliche Endzustände sind, ist von Pélabon bei der Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff in durchaus unzureichender Weise geführt worden, da bei zunehmenden Versuchszeiten die als Grenzwerte bezeichneten Versuchsdaten fast immer noch eine geringe, aber unverkennbare Bewegung zeigen, während derselbe Autor bei seinen Versuchen über die Schwefelwasserstoffbildung sich darauf beschränkt, die mitgeteilten Zahlen als Endwerte zu bezeichnen, ohne einen Beweis für diese Behauptung auch nur anzudeuten.“

Man würde sich schwer über den Gegenstand der Untersuchungen von Pélabon täuschen, wenn man dem, was Herr Bodenstein davon in diesen Zeilen sagt, Glauben schenkte.

Bei der Untersuchung der Bildung oder Zersetzung des Selenwasserstoffes überzeugt sich Herr Pélabon stets in sorgfältiger Weise davon, ob das Rohr genügend lange Zeit erhitzt worden ist, so dass das Gleichgewicht erreicht ist. Zu diesem Zwecke zeigt er, dass eine bedeutend längere weitere Erhitzungsdauer die Zusammensetzung des Systems nur noch um Grössen ändert, welche kleiner als die Versuchsfehler sind. Zweifellos sind ja infolge der vielfachen Schwierigkeiten bei Untersuchungen dieser Art die nach immer länger und länger werdenden Erhitzungszeiten gefundenen Zahlen nicht mit einander identisch, aber die Differenz zwischen einer Zahl und der darauf folgenden hat bald das eine, bald das entgegengesetzte Vorzeichen, während sie stets dasselbe Vorzeichen haben müsste, wenn sie nach Herrn Bodensteins Meinung das Kennzeichen einer, wenn auch sehr langsam sich vollziehenden Reaktion wäre.

Es seien hier einige Beispiele gegeben, worin x das Verhältnis zwischen der thatsächlich im System vorhandenen und der darin möglichen Masse des Selenwasserstoffes bedeutet.

Versuche bei 250°. Verbindung des Wasserstoffs mit dem Selen:

Erhitzungsdauer	x
Ein Monat	0·025
Ein und ein halber Monat	0·023
Drei Monate und vier Tage	0·025

Versuche bei 260°. Verbindung des Wasserstoffs und des Selens:

Ein Monat	0·0314
Sechs Wochen	0·0300

Versuche bei 270°. Zersetzung des Selenwasserstoffs:

192 Stunden	0·171
288 „	0·165
480 „	0·1605
490 „	0·163

Verbindung des Wasserstoffs und des Selens:

490 Stunden	0·0491
Ein Monat	0·0478

Bei der Verbindung des Wasserstoffes und des Schwefels hat Herr Pélabon noch grössere Vorsichtsmassregeln getroffen. Bei den zwei interessantesten Temperaturen 280° und 310° — (zwei von denen, auf welche sich auch die Herrn Pélabon von Bodenstein entgegengehaltenen Versuche beziehen) — hat Herr Pélabon die Kurven gezeichnet, welche x als Funktion der Erhitzungsdauer darstellen. Diese Kurven bilden die Figur 4 der Abhandlung, welche in den „Mémoires de la Société des Sciences de Bordeaux“ steht.

Man sieht durch das Vorstehende, wie schlecht die kritischen Bemerkungen begründet sind, welche Herr Bodenstein gegen die Methode von Pélabon gerichtet hat, und wie wenig er berechtigt war, zu sagen:

„Die von Pélabon als Grenzen der Schwefelwasserstoffbildung mitgeteilten Zahlen sind daher nichts weiter als willkürlich herausgegriffene Punkte einer im Gange befindlichen Reaktion, und die an dieselben im Sinne der Theorie der falschen Gleichgewichte geknüpften Berechnungen von Duhem verlieren damit ihren experimentellen Boden.“

Wir kommen jetzt zu dem Widerspruch, welcher sich zwischen den Ergebnissen von Herrn Bodenstein und denen von Herrn Pélabon zeigt. Nach Pélabon bildet sich beim Erhitzen von Wasserstoffgas mit flüssigem Schwefel im geschlossenen Gefäss bei einer Temperatur unter 350° Schwefelwasserstoff. Nach Herrn Pélabon ist diese Vereinigung begrenzt, nach Herrn Bodenstein ist sie unbegrenzt.

Woher kann dieser Widerspruch kommen, obwohl es feststeht, dass die von Pélabon erhaltenen Zahlen sicherlich, trotz der gegenteiligen Versicherungen von Bodenstein, Grenzwerte bedeuten?

Bei einer bestimmten Temperatur ist die Verbindung von Wasserstoff und Schwefel begrenzt, aber die erhaltene Grenze hängt von der Masse des Schwefels ab und wächst mit dieser in der Weise, dass die Verbindung, wenn die Masse des Schwefels genügend gross ist, eine fast vollständige sein kann.

Hier einige Zahlen aus derselben Mitteilung, welche Herr Bodenstein zitiert: Bei 280° findet man in einem Rohr von ungefähr 7 ccm als Endwert $x = 0{\cdot}3356$, 0·604 oder 0·93, je nachdem die Masse des Schwefels den Wert 0·02, 0·1 oder 1 g hat.

Dieser Einfluss rührt von einer beträchtlichen Absorption des Schwefelwasserstoffs durch den flüssigen Schwefel her, welche Herr Pélabon sorgfältig untersucht hat, besonders in der Arbeit in den Comptes rend. de l'Acad. **124**, 35, welche Bodenstein nicht erwähnt hat. Herr Pélabon hat diese Absorption mit der ebenfalls von ihm entdeckten und untersuchten Absorption des Selenwasserstoffs durch das flüssige Selen verglichen.

Bekanntlich hat Herr Ditte, weil er diese Absorption nicht bemerkt hatte, bei seinen Untersuchungen über die Bildung und Dissociation des Selenwasserstoffs eine Anzahl von ungenauen Ergebnissen erhalten, welche Herr Pélabon hat richtig stellen müssen.

Um diesen Einfluss der Masse des Schwefels, um diese Absorption des Schwefelwasserstoffs durch den flüssigen Schwefel scheint sich Herr Bodenstein nicht zu kümmern und ihn nicht zu vermuten. Wieviel Schwefel bringt er in seine Versuchsröhren? Keine Wägung giebt uns darüber Aufschluss. Herr Bodenstein sagt uns nur, dass er den Schwefel „in groben Stückchen" einführt, dass er immer soviel davon nimmt, dass der Dampf gesättigt ist, dass er es aber vermeidet, einen zu grossen Überschuss anzuwenden, welcher praktische Schwierigkeiten mit sich bringen würde, und dass er den flüssigen Schwefel vor dem Versuche in sehr feinen Tropfen über die innere Gefässwand verteilt, aber alles, was man aus diesen Angaben entnehmen kann, ist das, dass die von ihm angewandte Schwefelmasse zweifellos viel grösser ist, als die, auf welche sich die angegriffenen Zahlen von Herrn Pélabon beziehen. Diese letzteren sind erhalten worden, indem man eine Schwefelmasse von 0·02 g in ein Rohr von 7 ccm brachte. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, hätte Herr Bodenstein in seine Rohre, welche 30 ccm Inhalt hatten, eine Schwefelmasse von weniger als 0·1 g bringen müssen.

Da Herr Bodenstein es unterlassen hat, die Masse des angewandten Schwefels zu wägen, so hat er seine Zeit mit einer grossen Anzahl vollständig vergeblicher Versuche verloren.

Ueber Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden.

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Im September vorigen Jahres habe ich vorliegende Untersuchung auf Veranlassung von Prof. Walden in Angriff genommen. Infolge des Mangels an geeigneten Präparaten hat sich die Ausführung dieser Versuche nicht unbedeutend verzögert; da indessen in der letzten Zeit diese Frage durch die theoretischen Ausführungen des Herrn Roozeboom[1]) ein erhöhtes Interesse gewonnen hatte, so habe ich gewagt, das allerdings noch wenig vollständige Zahlenmaterial hier mitzuteilen, welches immerhin für die oben genannte Theorie eine Bestätigung zu liefern im stande ist.

1. Methode.

Es wurden von den beiden Antipoden, oder wo nur eine derselben zur Verfügung stand, von der Antipode und der inaktiven Verbindung passende Mengen (insgesamt 0·05 bis 0·1 g) abgewogen und in einem kleinen Achatmörser sorgfältig miteinander verrieben. Es wurden von jedem Paar 11, resp. 6 derartiger Gemische hergestellt und in einseitig zugeschmolzenen kleinen Röhrchen verkorkt aufbewahrt. Von 3 Proben einer jeden Mischung wurde der Schmelzpunkt bestimmt, unter der Voraussetzung, dass es derjenige Punkt ist, wo die Lösung beider Stoffe mit der festen Phase im Gleichgewicht sich befindet. Zu diesem Zweck wurde etwas von der Mischung in $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm weite dünnwandige Kapillaren (Schmelzpunktsröhrchen) bis zur Höhe von 3 bis 4 mm eingefüllt, letztere zugeschmolzen und in einem mit Rührer versehenen Ölbad (ein Becherglas von 100 ccm) nebst einem Thermometer erwärmt, bis die letzte Spur des festen Körpers verschwand; die Temperatur, bei der dies stattfand, wurde als die Schmelztemperatur abgelesen. Das

[1]) Diese Zeitschr. 28, 494. — Siehe auch Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 864 und 1822. — Bruni, Chemisches Centralblatt 1899, 1265.



Verschwinden der Krystalle wurde mit einer Lupe beobachtet. In dem leider nicht seltenen Falle, dass die Substanz nicht unzersetzt schmelzbar war, und die Schmelze infolge Gas- oder Wasserabscheidung trübe aussah, wurde die Temperatur beobachtet, wo sich die Substanz völlig von den Wänden der Kapillare loslöste und einen glatten Meniskus bildete.

Wenn nun die Bestimmung des Schmelzpunkts reiner Körper auf diesem Wege mit einer Unsicherheit von 1° behaftet ist, so lässt sich nicht leugnen, dass diese Unsicherheit bei Gemischen noch gesteigert wird und 2°—3° beträgt. Hält man aber konstante Bedingungen (Erwärmungsgeschwindigkeit, Vorwärmung des Bades auf 5°—10° unter den Schmelzpunkt und gleiche Weite der Kapillaren) in jeder Reihe inne, so lassen sich die Schwankungen meist auf einige Zehntelgrade herunterdrücken, und man erhält vergleichbare Zahlen, welche den Kurvenlauf eindeutig bestimmen.

2. Tabellen und Kurven.

Weiter unten folgen die erhaltenen Resultate und darunter die Kurven, die man bekommt, wenn man die Schmelztemperaturen als Ordinaten, den Gehalt an einer oder der anderen Komponente in Prozenten als Abscissen einträgt. Da die Molekulargewichte optischer Stereoisomeren gleich sind, so sind die Gewichtsprozente den Molekularprozenten gleich.

Es folgen zunächst die Resultate der Gemische zweier nicht isomerer Körper von annähernd gleichem Schmelzpunkt.

1. Maleïnsäure + *l*-Mandelsäure.

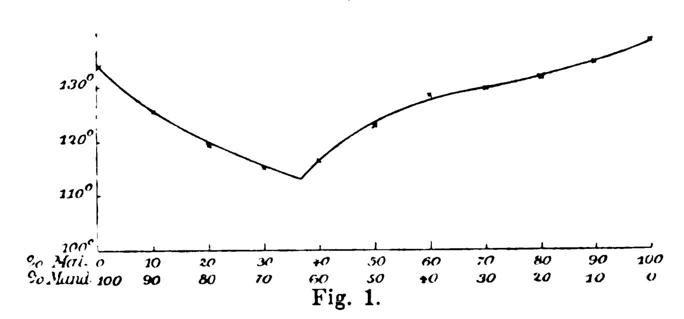


Fig. 1.

Nr.	Menge der Maleïns.	Menge der Mandels.	% Maleïnsäure	% Mandelsäure	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	132·9
2.	0·0052	0·0453	10·3	89·7	125·7
3.	0·0096	0·0391	19·7	80·3	119·3
4.	0·0149	0·0351	29·8	76·2	115·3
5.	0·0202	0·0301	40·2	59·8	115·7

Nr.	Menge der Maleïns.	Menge der Mandels.	% Maleïnsäure	% Mandelsäure	Schmelzpunkt
6.	0·0248	0·0249	49·9	50·1	122·2
7.	0·0296	0·0202	59·4	40·6	128·0
8.	0·0350	0·0149	70·0	30·0	130·0
9.	0·0404	0·0100	80·2	19·8	131·4
10.	0·0454	0·0047	90·6	9·4	133·4
11.	—	—	100·0	0·0	137·2

2. *i*-Äpfelsäure + *l*-Mandelsäure.

Nr.	Menge der *i*-Äpfels.	Menge der *l*-Mandels.	% *i*-Äpfels.	% *l*-Mandelsäure	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	132·9
2.	0·0054	0·0442	10·8	89·2	127·2
3.	0·0100	0·0400	20·0	80·0	124·4
4.	0·0149	0·0346	30·1	69·9	118·0
5.	0·0211	0·0295	41·7	58·3	114·0
6.	0·0252	0·0245	50·7	49·3	115·7
7.	0·0299	0·0197	60·3	39·7	117·9
8.	0·0352	0·0151	70·0	30·0	121·2
9.	0·0398	0·0096	80·6	19·4	124·4
10.	0·0449	0·0052	89·6	10·4	126·9
11.	—	—	100·0	0·0	131·3

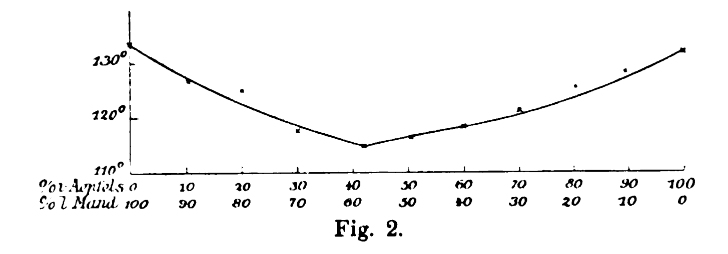


Fig. 2.

3. *d*- + *i*-Weinsäuredimethylester.

Nr.	Menge des *i*-Esters	Menge des *d*-Esters	% des *l*-Esters	% des *d*-Esters	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	
2.	0·0047	0·0952	2·4	97·6	64·4
3.	0·0103	0·0914	5·1	94·9	67·8
4.	0·0207	0·0816	10·2	89·8	83·5
5.	0·0313	0·0718	15·2	84·8	84·3
6.	0·0400	0·0591	20·2	79·8	88·7
7.	0·0506	0·0503	25·1	74·9	88·0
8.	0·0606	0·0403	30·0	70·0	87·8
9.	0·0704	0·0306	34·9	65·1	89·6
10.	0·0800	0·0213	39·5	60·5	90·0
11.	0·0902	0·0114	44·4	55·6	90·3
12.	0·0943	0·0057	47·2	52·8	90·1
13.	—	—	50·0	50·0	

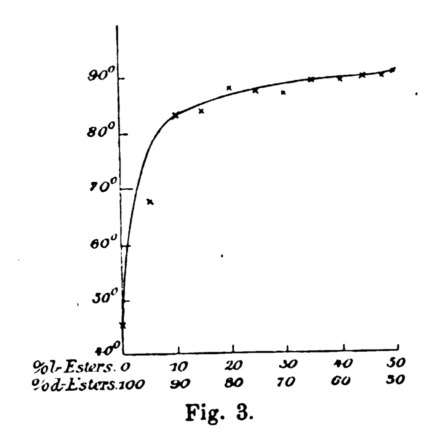


Fig. 3.

4. *l*- + *i*-Mandelsäuremethylester.

Nr.	Menge des *d*-Esters	Menge des *i*-Esters	% des *d*-Esters	% des *l*-Esters	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	54·6
2.	0·0098	0·0901	4·9	95·1	52·3
3.	0·0258	0·0768	12·5	87·5	50·0
4.	0·0500	0·0505	24·5	75·5	47·5
5.	0·0796	0·0262	37·5	62·4	48·3
6.	0·0892	0·0095	45·2	54·8	49·2
7.	—	—	50·0	50·0	50·0

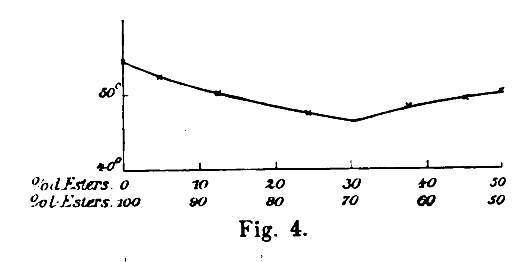


Fig. 4.

5. *d*- + *l*-Weinsäure.

Nr.	Menge der *d*-Weins.	Menge der *l*-Weins.	% der *d*-Weins.	% der *l*-Weins.	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	167·1
2.	0·0108	0·0998	9·8	90·2	178·3
3.	0·0208	0·0824	20·2	79·8	180·8
4.	0·0311	0·0722	30·1	69·9	188·3
5.	0·0398	0·0603	39·8	60·2	197·7
6.	0·0504	0·0509	49·8	50·2	203·8
7.	0·0603	0·0406	59·8	40·2	198·3
8.	0·0693	0·0297	70·0	30·0	191·2
9.	0·0796	0·0193	80·5	19·5	182·0
10.	0·0888	0·0097	90·2	9·8	173·3
11.	—	—	100·0	0·0	166·8

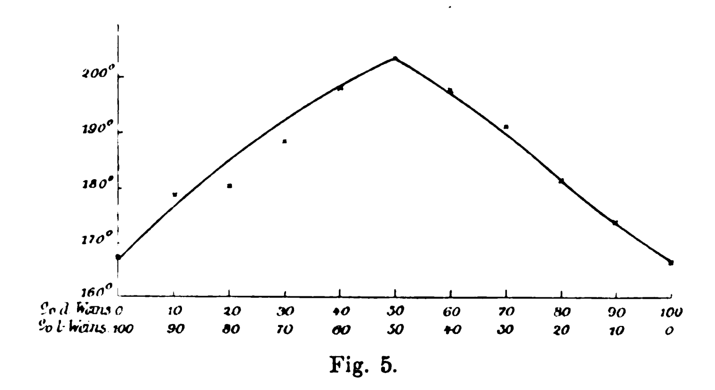


Fig. 5.

6. *l*- + *i*-Mandelsäureisobutylester.

Nr.	Menge des *i*-Esters	Menge des *l*-Esters	% des *d*-Esters	% des *l*-Esters	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	35·3
2.	0·0100	0·0897	5·0	95·0	33·3
3.	0·0257	0·0762	12·7	87·3	32·9
4.	0·0500	0·0500	25·0	75·0	37·0
5.	0·0752	0·0254	37·4	62·6	37·8
6.	0·0894	0·0094	45·3	54·7	38·2
7.	—	—	50·0	50·0	38·7

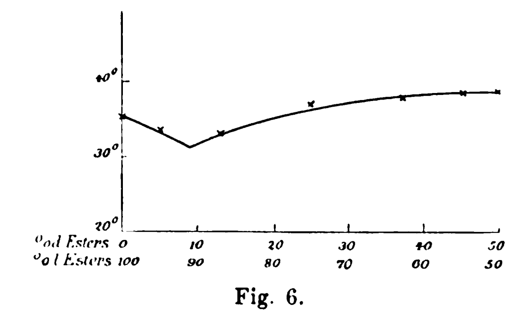


Fig. 6.

7. *l*- + *i*-Mandelsäure.

Nr.	Menge der *i*-Mandels.	Menge der l. Mandels.	% *d*-Mandels.	% *l*-Mandels.	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	132·7
2.	0·0102	0·0912	5·0	95·0	129·9
3.	0·0254	0·0760	12·5	87·5	126·7
4.	0·0505	0·0505	25·0	75·0	120·6
5.	0·0755	0·0247	37·7	62·3	117·9
6.	0·0905	0·0102	45·0	55·0	119·2
7.	—	—	50·0	50·0	121·0

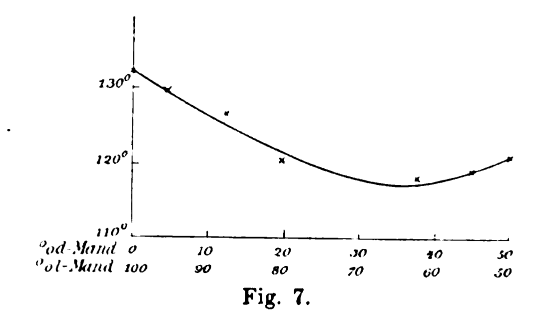


Fig. 7.

8. *d*- + *l*-*Cl*-Bernsteinsäure.

Nr.	Menge der *d*-*Cl*-Bernsteinsäure	Menge der *l*-*Cl*-Bernsteinsäure	% *d*-*Cl*-Bernsteinsäure	% *l*-*Cl*-Bernsteinsäure	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	175·8
2.	0·0097	0·0892	9·8	90·2	168·4
3.	0·0105	0·0796	19·7	80·3	159·8
4.	0·0303	0·0693	30·4	69·6	156·4
5.	0·0402	0·0597	40·2	59·8	153·7
6.	0·0506	0·0510	49·9	50·1	153·8
7.	0·0601	0·0398	60·2	39·8	154·3
8.	0·0703	0·0295	70·5	29·5	154·6
9.	0·0793	0·0201	79·8	20·2	158·2
10.	0·0907	0·0103	89·7	10·3	176·1
11.	—	—	100·0	0·0	176·1

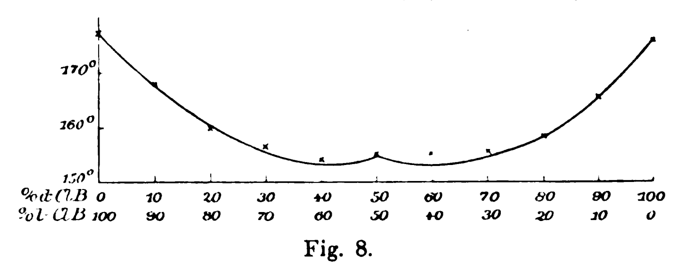


Fig. 8.

9. *d*- + *l*-Kampfersäure.

Nr.	Menge der *d*-Kampfersäure	Menge der *l*-Kampfersäure	% *d*-Kampfersäure	% *l*-Kampfersäure	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	171·8
2.	0·0053	0·0448	10·6	89·4	168·0
3.	0·0100	0·0402	19·9	80·1	177·8
4.	0·0150	0·0350	30·0	70·0	184·5
5.	0·0206	0·0297	41·0	59·0	188·5
6.	0·0253	0·0246	50·7	49·3	189·8
7.	0·0303	0·0206	60·7	39·3	188·1
8.	0·0352	0·0151	70·0	30·0	184·2
9.	0·0406	0·0105	79·5	20·5	178·1
10.	0·0451	0·0050	90·0	10·0	166·3
11.	—	—	100·0	0·0	171·7

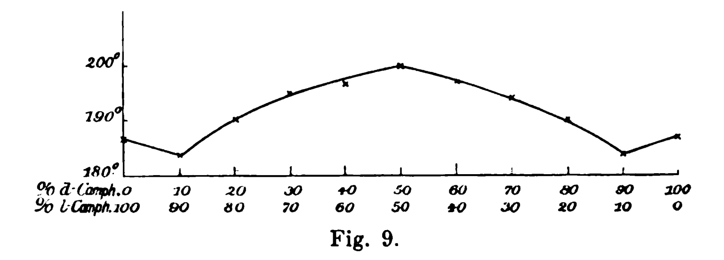


Fig. 9.

10. *d*- + *i*-*Cl*-Bernsteinsäure.

Nr.	Menge der *d*-*Cl*-Bernsteinsäure	Menge der *i*-*Cl*-Bernsteinsäure	% *d*-*Cl*-Bernsteinsäure	% *l*-*Cl*-Bernsteinsäure	Schmelzpunkt
1.	—	—	50·0	50·0	156·0
2.	0·0099	0·0401	60·0	40·0	149·2
3.	0·0204	0·0306	70·0	30·0	158·2
4.	0·0298	0·0198	80·0	20·0	162·5
5.	0·0404	0·0097	90·4	9·6	169·1
6.	—	—	100·0	0·0	176·1

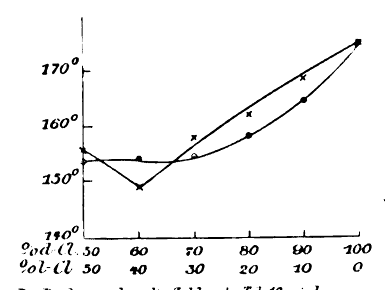


Fig. 10.

11. *d*- + *l*-Isokampfersäure.

Nr.	Menge der *d*-Isokampfersäure	Menge der *l*-Isokampfersäure	% *d*-Isokampfersäure	% *l*-Isokampfersäure	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	171·8
2.	0·0053	0·0448	10·6	89·4	168·0
3.	0·0100	0·0402	19·9	80·1	177·8
4.	0·0150	0·0350	30·0	70·0	184·5
5.	0·0206	0·0297	41·0	59·0	188·5
6.	0·0253	0·0246	50·7	59·3	189·8
7.	0·0303	0·0206	60·7	49·3	188·1
8.	0·0352	0·0151	70·0	30·0	184·2
9.	0·0406	0·0105	79·5	20·5	178·1
10.	0·0451	0·0050	9·0	10·0	166·3
11.	—	—	0·0	100·0	171·7

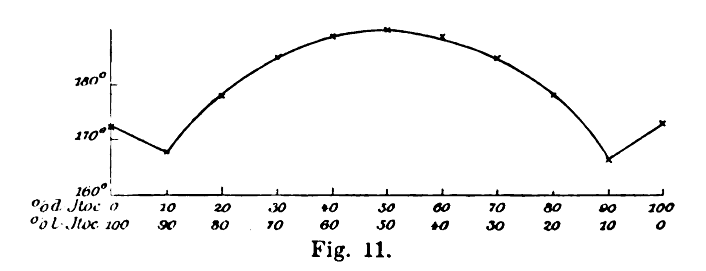


Fig. 11.

12. *d*- + *l*-Benzylaminobernsteinsäure[1]).

Nr.	Menge der *d*-Benzylaminobernsteinsäure	Menge der *l*-Benzylaminobernsteinsäure	% *d*-Benzylaminobernst.	% *l*-Benzylaminobernsteins.	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	129·9
2.	0·0093	0·0893	9·4	90·6	125·7
3.	0·0096	0·0403	19·2	80·8	124·6
4.	0·0145	0·0352	29·2	70·8	127·7
5,	0·0191	0·0298	39·1	60·9	129·1
6.	0·0241	0·0249	49·2	50·8	131·0
7.	0·0300	0·0205	59·4	60·6	130·2
8.	0·0350	0·0156	69·2	70·8	129·9
9.	0·0400	0·0102	79·7	80·3	127·8
10.	0·0450	0·0052	89·6	90·4	129·0
11.	—	—	100·0	0·0	130·5

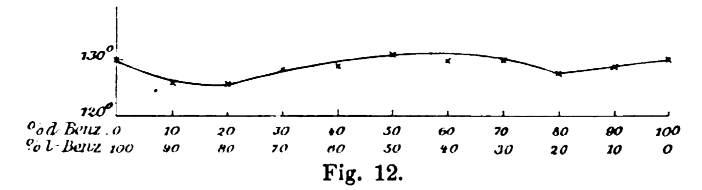


Fig. 12.

13. *d*- + *l*-Aminobernsteinsäure[1]).

Nr.	Menge der *d*-Aminobernsteinsäure	Menge der *l*-Aminobernsteins.	% der *d*-Aminobernsteins.	% der *l*-Aminobernst.	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	148·7
2.	0·0047	0·0449	9·5	90·5	145·3
3.	0·0099	0·0396	20·0	80·0	145·1
4.	0·0147	0·0346	29·8	30·2	145·7
5.	0·0200	0·0294	40·7	39·3	146·7
6.	0·0246	0·0251	49·5	50·5	148·1
7.	0·0298	0·0202	59·6	60·4	147·6
8.	0·0345	0·0148	70·0	30·0	147·2
9.	0·0404	0·0102	79·9	20·1	146·4
10.	0·0449	0·0051	89·8	10·2	145·8
11.	—	—	100·0	0 0	149·1

[1]) Diese beiden Präparate verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dozenten Lutz.

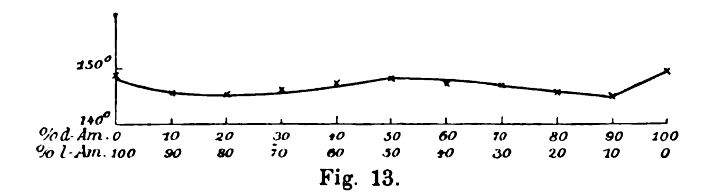


Fig. 13.

Partielle Racemie.

14. *d-Cl*-Bernsteinsäure + *l-Br*-Bernsteinsäure.

	Menge der *d-Cl*-Bernsteinsäure	Menge der *l-Br*-Bernsteinsäure	% der *d-Cl*-Bernsteinsäure	% der *l-Br*-Bernsteinsäure	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	175·7
2.	0·0053	0·0452	9·5	89·5	168·9
3.	0·0107	0·0404	20·9	79·1	163·7
4.	0·0150	0·0350	30·0	70·0	160·8
5.	0·0202	0·0301	40·1	59·9	157·2
6.	0·0254	0·0254	50·0	50·0	157·3
7.	0·0299	0·0204	59·4	40·6	157·1
8.	0·0351	0·0152	69·8	30·2	161·6
9.	0·0399	0·0104	79·3	20·7	164·5
10.	0·0448	0·0051	89·3	10·2	171·5
11.	—	—	100·0	0·0	176·5

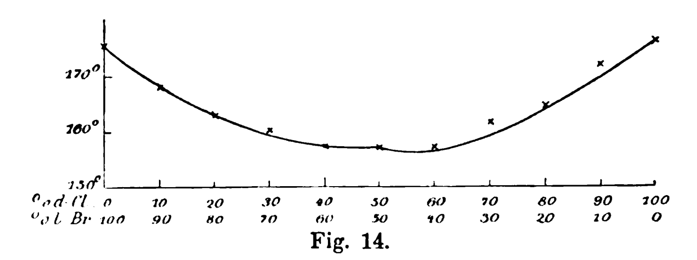


Fig. 14.

15. *i-Cl*-Bernsteinsäure + *l-Br*-Bernsteinsäure.

Nr.	Menge der *i-Cl*-Bernsteinsäure	Menge der *l-Br*-Bernsteinsäure	% der *i-Cl*-Bernsteinsäure	% der *l-Br*-Bernsteinsäure	Schmelzpunkt
1.	—	—	0·0	100·0	175·7
2.	0·0052	0·0454	10·3	89·7	172·6
3.	0·0095	0·0399	19·1	80·9	169·3
4.	0·0155	0·0353	30·5	69·5	165·9
5.	0·0199	0·0298	40·0	60·0	165·8
6.	0·0247	0·0242	50·5	49·5	163·1
7.	0·0300	0·0198	60·2	39·8	159·5
8.	0·0342	0·0142	70·7	29·3	155·7
9.	0·0400	0·0100	80·0	20·0	154·1
10.	0·0448	0·0048	90·3	9·7	153·9
11.	—	—	100·0	0·0	156·0

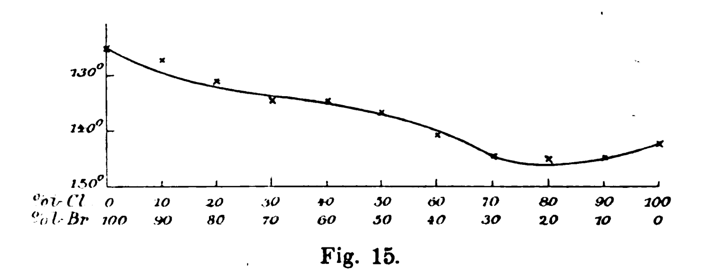


Fig. 15.

3. Ergebnisse.

Zwei indifferente Stoffe untereinander gemischt (Tab. 1 u. 2) zeigen Kurven mit einem Minimumpunkt, der dem kryohydratischen Punkt entspricht.

Die Kurven der Gemische zweier Antipoden zeigen nach beiden Seiten vollkommen symmetrischen Verlauf (Tab. 5, 8, 9, 11, 12, 13), was der sonstigen Symmetrie in den Eigenschaften derartiger Stoffe entspricht; sie lassen sich auch in Bezug auf die gegenseitige Schmelzpunktserniedrigung gegenseitig ersetzen. Daraus lässt sich folgern, dass die Kurven der Gemische der inaktiven mit den entsprechenden aktiven Substanzen in ihren beiden Hälften (wovon nur die eine untersucht werden konnte) einen symmetrischen Verlauf haben.

Der Schmelzpunkt des Gemisches aus 50 % der *d*-Substanz mit 50 % der *l*-Substanz fällt mit dem Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung zusammen, ob er höher oder auch niedriger liegt als derjenige der Komponenten. In den Kurven der Gemische aus *d*- + *l*-*Cl*-Bernsteinsäure und aus *i*- + *l*-*Cl*-Bernsteinsäure (Tab. 10) sind allerdings Differenzen von 3°—4° vorhanden, jedoch können sie den Fehlern der Methode zugeschrieben werden, zudem ja die *Cl*-Bernsteinsäure zur Schmelzpunktsbestimmung infolge ihrer Zersetzbarkeit ein ungeeignetes Material bildet.

Der Schmelzpunkt der inaktiven Mischung bildet immer einen relativen Maximumpunkt der Kurve, ob er höher oder niedriger liegt als derjenige der Komponenten.

Sowohl der Zusatz von der einen wie von der anderen Komponente zur inaktiven Verbindung, wie auch der Zusatz von der inaktiven Verbindung zur aktiven erniedrigt den Schmelzpunkt; deshalb zeigen alle Kurven ausser 5 und 3 zwei Minimumpunkte, welche kryohydratischen Gemengen der inaktiven mit einer der aktiven Verbindung entsprechen.

Die Kurven des Weinsäuredimethylesters (Tab. 3) und der Weinsäure (Tab. 5), welche davon Ausnahmen bilden, lassen sich unschwer dahin deuten, dass im ersten Fall (Tab. 3) die aktive und inaktive Verbindung sehr wenig ineinander löslich sind, weshalb der kryohydratische Punkt sehr nahe an die Ordinatenaxe liegt[1]), im zweiten Fall (Tab. 5) die entsprechenden Bestandteile zusammen zu krystallisieren im stande sind, wofür der geradlinige Verlauf zu sprechen scheint[2]).

Die Fälle der sogenannten partiellen Racemie (Tab. 14, 15) ordnen sich den oben besprochenen vollkommen an die Seite, auch sie zeigen zwei Minimumpunkte.

Was die Natur der „racemischen" Verbindungen anbetrifft, zu deren Feststellung die Untersuchung angestellt worden ist, so scheinen obige Thatsachen dafür zu sprechen, dass wir es in allen zwölf vorhin untersuchten Fällen mit wahren racemischen Verbindungen zu thun haben.

Es sei mir zum Schluss gestattet, Herrn Prof. Walden für die bereitwillige Überlassung der Präparate, besonders aber für das rege Interesse, welches er der vorliegenden Arbeit schenkte, meinen herzlichen Dank hier auszusprechen.

[1]) Kuriloff, Diese Zeitschr. **23**, 683.
[2]) Küster, Diese Zeitschr. **8**, 583.

Riga, Polytechnikum.

Ueber das elektrolytische Potential und seine Anwendung.

Von

A. Schükarew.

Es ist schon längst von Gibbs, Helm u. a. nachgewiesen, dass die thermodynamischen Gleichungen sich sehr vereinfachen, wenn man eine besondere Grösse einführt, welche Gibbs das chemische Potential, Helm die chemische Intensität nennt. Man kann aber auch ohne die Einführung einer solchen speziellen Funktion fast dieselben Resultate erhalten. Es folgt daraus, dass die Absonderung des chemischen Potentials aus dem Gebiete der Gesamtenergie des Körpersystems etwas willkürlich ist und dass diese letzte in Bezug auf die Zahl der einzelnen Glieder allgemein unbestimmt ist. Wir können jeder Veränderung, jeder Eigenschaft des Körpersystems einen besonderen Anteil in der Veränderung der Gesamtenergie zuschreiben und können diese partiellen Energieveränderungen allgemein Potentiale nennen und erwarten, dass mit der Einführung solcher Grössen in vielen Fällen die vereinfachte Lösung verschiedener Probleme gelingen wird.

Die nachfolgende kurze Abhandlung stellt einen Versuch dar, das Problem der elektrolytischen Eigenschaften der Lösungen, mittels Einführung einer solchen Funktion, die man das elektrolytische Potential nennen kann, zu lösen.

Sei U die innere Energie eines Körpersystems, T die Temperatur, S die Entropie, p und v Druck und Volumen, $m, m', m'', \ldots$ die Massen der einzelnen Bestandteile, $\mu, \mu', \mu'' \ldots$ die chemischen Potentiale und $\lambda, \lambda', \lambda'' \ldots$ die elektrolytischen Leitfähigkeiten derselben, so sind φ, $\varphi', \varphi'' \ldots$ die elektrolytischen Potentiale dieser Leitfähigkeiten ausgedrückt durch:

$$\varphi = \left(\frac{dU}{d\lambda}\right) T, S, p, v, m \ldots, \mu \ldots$$

$$\varphi' = \left(\frac{dU}{d\lambda'}\right) T, S, p, v, m \ldots, \mu \ldots$$

In Worten ist φ die Arbeit, welche nötig ist, um einem bestimmten Bestandteil des Körpersystems die Leitfähigkeit gleich Eins zu erteilen, oder genauer die Leitfähigkeit um Eins zu verändern.

Die innere Energie des Systems wird dann ausgedrückt durch:

$$U = TS - pv + m\mu + m'\mu' \ldots + \lambda\varphi + \lambda'\varphi' \ldots$$

und die Veränderung dieser Energie, welche vom System selbst von aussen aufgenommen wird:

$$dU = SdT - vdp + md\mu + m'd\mu' \ldots + \lambda d\varphi + \lambda' d\varphi' \ldots.$$

Soll Gleichgewicht herrschen, so muss:

$$dU = 0$$

und folglich:

$$SdT = 0, \quad vdp = 0,$$
$$md\mu + m'd\mu' \ldots = 0,$$
$$\lambda d\varphi + \lambda' d\varphi' \ldots = 0 \qquad \text{sein. (1)}$$

Nimmt man an, dass das System nur aus zwei leitenden Komponenten besteht, so kann die Gleichung (1) geschrieben werden:

$$\lambda \frac{d\varphi}{d\lambda} d\lambda + \lambda' \frac{d\varphi'}{d\lambda} d\lambda + \lambda \frac{d\varphi}{d\lambda'} d\lambda' + \lambda' \frac{d\varphi'}{d\lambda'} d\lambda' = 0. \tag{2}$$

Ist λ von λ' unabhängig, so müssen die Gleichungen bestehen:

$$\lambda \frac{d\varphi}{d\lambda} + \lambda' \frac{d\varphi'}{d\lambda} = 0 \tag{3}$$

$$\lambda \frac{d\varphi}{d\lambda'} + \lambda' \frac{d\varphi'}{d\lambda'} = 0. \tag{4}$$

Da die Gleichungen (3) und (4) bei allen λ und λ' bestehen sollen, so lassen wir in der ersten λ' in Null übergehen; dann soll $\frac{d\varphi}{d\lambda} = 0$ und φ als unabhängig von λ betrachtet werden, was unwahrscheinlich ist. Daraus folgt, dass die Beziehung (3) nur dann möglich ist, wenn:

$$\lambda \frac{d\varphi}{d\lambda} = K \quad \text{und} \quad \lambda' \frac{d\varphi'}{d\lambda} = -K, \tag{5}$$

wo K unabhängig von λ und λ' ist.

Integriert man (5), so bekommt man leicht:

$$\varphi - \varphi_0 = K \ln \frac{\lambda}{\lambda_0}. \tag{6}$$

Und ebenso aus der Gleichung (2):

$$\varphi' - \varphi'_0 = K' \ln \frac{\lambda'}{\lambda'_0}. \tag{7}$$

Den Einfluss der Verdünnung auf die Veränderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten kann man leicht mittels Gleichung (6) oder (7) finden. Nimmt man an, dass die Leitfähigkeit des Lösungsmittels im Vergleich zum Gelösten vernachlässigt werden kann, und dass die Konzentrierungsarbeit oder das chemische Potential des gelösten Stoffes, der

ziemlich verdünnt sein soll, sich einfach proportional der elektrolytischen Energie ändert, so muss:

$$d\mu = K d\varphi$$

und:

$$\mu - \mu_0 = K(\varphi - \varphi_0)$$

sein. Da aber $\mu - \mu_0 = K' \ln \frac{C}{C_0}$, wo C und C_0 die Konzentration des Gelösten sind, so ist:

$$K' \ln \frac{C}{C_0} = K'' \ln \frac{\lambda}{\lambda_0},$$

da aber bei konstanter Masse des Gelösten $C = \frac{m}{v}$, $C_0 = \frac{m}{v_0}$, so ist:

$$\frac{\ln v_0 - \ln v}{\ln \lambda - \ln \lambda_0} = \text{konst.}$$

und ebenso:

$$\frac{\ln v_0 - \ln v}{\ln \lambda_0 - \ln \lambda} = \text{konst.} = K. \tag{8}$$

Die nachfolgende Tabelle stellt die Prüfung dieser Beziehung an der Verdünnung der Essigsäure dar. Die Zahlangaben sind aus dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie von Ostwald entnommen.

v	λ	k
1024	46·00	—
512	36·20	1·94
256	23·82	2·11
64	12·09	2·07
32	8·65	2·07
16	6·10	2·06
8	4·34	2·05

Es folgt aus der Tabelle, dass die Gleichung (8) für den Ausdruck des Einflusses der Verdünnung auf die Leitfähigkeit der Essigsäurelösungen ganz zulässig ist, und dass die Konstante K fast genau 2 ist. Nimmt man an, dass:

$$\frac{\ln v_0 - \ln v}{\ln \lambda_0 - \ln \lambda} = 2$$

ist, so folgt daraus, dass:

$$\ln \frac{v}{v_0} = 2 \ln \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

und:

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 = \frac{\lambda^2}{\lambda_0^{\,2}}$$

ist. Da aber v_0 und $\lambda_0^{\,2}$ immer als konstant genommen werden können, so ist:

$$\frac{\lambda^2}{v} = \text{konst.} \tag{9}$$

Die Gleichung (9) ist fast identisch mit dem bekannten „Verdünnungsgesetz“ von Ostwald: nämlich, nimmt man in der Gleichung:

$$\frac{\lambda}{v_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} = \text{konst.} \tag{10}$$

an, dass λ verhältnismässig klein gegen λ_∞ ist, was im Falle der organischen Verbindungen fast die Regel ist, so nimmt der Ausdruck (10) die Form an:

$$\frac{\lambda^2}{v \lambda_\infty{}^2} = \text{konst.}$$

oder:

$$\frac{\lambda^2}{v} = \text{konst.},$$

was mit der Gleichung (9) identisch ist.

Moskau, Mai 1899.

Berichtigung (gegenüber Herrn G. Kahlbaum).

Von

Ulrich Dühring.

In einer Abhandlung über „Dampfspannkraftsmessungen“ — diese Zeitschrift **26**, 577 ff. (1898) — findet sich folgender Passus (S. 581):

Auch die von mir gewählte Methode, graphisch zu interpolieren, ist bekrittelt worden. Herr U. Dühring meint: „dass dieselbe, im Gegensatz zur analytischen Methode, nicht einmal fehlerausgleichend sei“ (Dühring, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3030 (1894). Diese Behauptung lässt sich offenbar nur daraus erklären, dass Herr Dühring die Methode überhaupt nicht kennt. —

Eine solche Behauptung, wie sie mir Herr Kahlbaum hier unterstellt und sogar dadurch, dass er sie zwischen Anführungsstriche setzt, als wortgetreu von mir herrührend hinstellt, habe ich weder den Worten noch dem Sinne nach irgendwo vorgebracht. Auf der citierten Seite meines Artikels von 1894 findet sich statt dessen vielmehr der Satz: „. . . . . schon die unvermeidlichen Fehler der unmittelbaren Beobachtungen selbst lassen es hiernach begreifen, dass mittels solcher Dampfspannungs- und Siedepunktstabellen, welche die unmittelbar beobachteten oder bloss graphisch interpolierten Werte enthalten und nicht etwa auf dem (fehlerausgleichenden) Wege analytischer Interpolation entstanden, der spezifische Faktor q nur aus korrespondierenden Siedepunktsdifferenzen zwischen hinreichend voneinander entfernten Drucken berechnet werden darf, wenn man nicht unrichtige und unbrauchbare Werte erhalten will.“

Jeder, der weiss, dass bei sorgfältiger rechnerischer Bearbeitung des Rohmaterials der unmittelbaren Beobachtungen die Zusammenfassung in eine Kurvenzeichnung und die darauf gegründete graphische Interpolation eine Vorbereitung zur analytischen Interpolation zu sein pflegt, wird den Sinn des angeführten Satzes nicht missverstehen. Wenn dagegen jemand Siedetemperaturen oder Dampfdrucke bloss graphisch interpoliert, so hat er nur halbes Werk gethan, ja für den Fall, dass es sich, wie im Zusammenhang der angeführten Stelle, nicht um die

absoluten Werte der Siedepunkte selbst, sondern um ihre Differenzen für benachbarte Druckpositionen handelt, eigentlich nur Zehntelwerk. Daher nannte ich den Weg analytischer Interpolation fehlerausgleichend in dem Sinne, dass auf ihm das experimentale Rohmaterial von feineren Ungenauigkeiten gesäubert wird, die aber für die Berechnung der Differenzen sehr ins Gewicht fallen. Man braucht nur die Siedetemperaturtabellen des Herrn G. Kahlbaum nach der Methode der Differenzen zu prüfen, d. h. von 50 zu 50 mm Druck nacheinander die ersten, zweiten, dritten Differenzen der entsprechenden Temperaturen zu berechnen, und man wird sich überzeugen, wie (namentlich am Ende der Siedekurve, also in der Nähe von 760 mm, z. B. bei Benzol, Toluol, Benzylalkohol) diese Differenzen einen so unregelmässigen Gang zeigen, dass das Bedürfnis eines analytischen oder arithmetischen Interpolationsweges sofort in die Augen springt. Von der schon Regnault bekannten Notwendigkeit, jede Siedekurve mit Hilfe der angemessenen analytischen Formelausdrücke zu prüfen oder zu verbessern, damit ihr nicht die übereinstimmenden Eigenschaften aller bereits früher mit Genauigkeit festgestellten Siedekurven abgehen, braucht dabei noch nicht einmal die Rede zu sein.

Hiernach hatte also Herr Kahlbaum nicht die mindeste Veranlassung, aus jener meiner Äusserung in den Ber. d. d. chem. Ges. die Schlussfolgerung zu ziehen, aus Ignoranz spräche ich der graphischen Bearbeitung alle und jede verbessernde Einwirkung auf die Fehler des Beobachtungsmaterials ab; denn dies soll offenbar der Sinn der oben angeführten Stelle seiner Abhandlung sein. Jene angebliche Behauptung von mir hatte übrigens Herr Kahlbaum schon drei Jahre zuvor produziert (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1679), ohne sie jedoch damals schon zwischen Anführungsstriche zu setzen. Nur letzteres hat mich schliesslich, als ich zufällig bei nachträglichem Blättern darauf stiess, dazu bestimmt, ja genötigt, hiermit die vorstehende Berichtigung entgegenzustellen, um einer fortdauernden Täuschung der Leser dieser Zeitschrift vorzubeugen.

Neuendorf bei Potsdam, im Juli 1899.

Referate.

173. Über die Elektrolyse der Salzsäure I. von F. Haber und S. Grinberg (Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 198—228, 1898). Die Einleitung bringt theoretische Betrachtungen über die Anodenvorgänge bei der Salzsäureelektrolyse. Es wird erörtert, in welchem relativen Verhältnis sich die Chlorionen der Säure und die Hydroxylionen des Wassers bei wechselnden Stromdichten an der Entladung beteiligen. Werden in der Zeiteinheit a Chlorionen und b Hydroxylionen entladen, so ist der prozentische Anteil des Hydroxyls an der Entladung, den die Verfasser als Entladungsprozente Hydroxyl bezeichnen, offenbar $\frac{100b}{a+b}$. Es wird nun erörtert, dass die negative Elektrizität nur durch die Chlorionen in Salzsäure transportiert wird und die Anschauung entwickelt, dass alle Sauerstoffentwickelung hier primären Charakters ist also durch Zusammentritt von Hydroxylionen im Entladungsmomente erfolgt. Als Folgerung wird daraus abgeleitet, dass bei wachsender Stromdichte die Entladungsprozente Hydroxyl zunächst wachsen, dann durch ein Maximum gehen und schliesslich wieder fallen. Das anfängliche Wachsen der Entladungsprozente Hydroxyl mit steigender Stromdichte ist bedingt durch den Umstand, dass die Hydroxyle schwerer als die Chlorionen entladbar sind (in HCl, welche $^1/_1$-norm. an ihren Ionen ist, um 0·37 Volt), und dass die Entladungsprozente Hydroxyl bei kleinen Stromdichten gering sind. Das Maximum und das Abnehmen der Entladungsprozente wird nach den Verff. eintreten, wenn die Entladungsprozente Hydroxyl sehr gross geworden sind. Die Entladung der Chlorionen kann nämlich nach den Verff. in der Zeiteinheit nicht weniger Chlor an der Anode entbinden als zuwandert. Denn geschähe dies, so würden die Chlorionen um die Anode sich konzentrieren. ihre Entladung würde durch ihren wachsenden osmotischen Druck erleichtert werden, und die Chlorentladung würde damit relativ zur Hydroxylentladung wieder zunehmen. Ist nun der Zustand einmal erreicht, bei welchem die Entladungsprozente Hydroxyl aus dem erörterten Grunde nicht mehr wachsen können, und steigert man die Stromdichte weiter, so müssen sie abnehmen. Die Bildungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen aus undissociiertem Wasser ist nämlich beschränkt. Die absolute Menge der pro Zeiteinheit der Lösung um die Anode entrissenen Hydroxyle wächst aber mit der Stromdichte. Die Hydroxylentladung wird daher bei weiterer Steigerung der Stromdichte durch den fallenden osmotischen Druck der Hydroxylionen erschwert, und die Entladungsprozente Hydroxyl werden fallen. Die Hydroxylentladung wird also durch Vergrösserung der Stromdichte im Verhältnis zur Chlorentladung begünstigt bei kleinen, benachteiligt bei grossen Stromdichten.

Verfasser geben im experimentellen Teil Beobachtungen, welche diese Darlegungen im allgemeinen bestätigen. Dabei tritt als besondere Schwierigkeit hervor, dass die Anodenprodukte nicht lediglich Chlor und Sauerstoff sind, sondern dass unterchlorige Säure, Chlorsäure und Überchlorsäure daneben auftreten.

Die Verff. deuten deren Entstehung als Ergebnisse von Ionenadditionen im Entladungsmomente.

$$Cl' + OH' = ClOH$$
$$Cl' + 5OH' = HClO_3 + 2H_2O$$
$$ClO'_3 + OH' = HClO_4$$

Die Reaktion $Cl' + 7\,OH' = ClO_4H + 3H_2O$ wird als zweifelhaft betrachtet, Die Entladungsprozente Hydroxyl decken sich also nicht mit den Entladungsprozenten Sauerstoff. Unter Entladungsprozenten Sauerstoff ist dabei verstanden: die Menge des an der Anode abgeschiedenen Sauerstoffs ausgedrückt in Prozenten des Sauerstoffvolumens, welches in einem vorgeschalteten Knallgasvoltameter gleichzeitig entwickelt wird.

Es wurde zunächst mit blanken Platinelektroden ohne Diaphragma in reiner Salzsäure bei Zimmertemperatur gearbeitet. Der Gehalt des Anodengases an Sauerstoff bei wechselnder Stromdichte und Salzsäurekonzentration wurde gasanalytisch ermittelt. Aus der verdünntesten Säure ($^1/_{30}$-norm.) wurde z. B. mit den Stromdichten 0·02 bis 2 Amp. 40 bis 54% Sauerstoffgas, aus $^1/_1$ norm. Salzsäure dagegen nur 1 bis $3^1/_2$% Sauerstoffgas erhalten. Die Ergebnisse stimmen gut mit der Angabe von Bunsen überein, dass Salzsäure nur, wenn sie mehr als 23% *HCl* enthält, reines Chlor bei der Elektrolyse liefert.

Die graphische Darstellung der Resultate mit den Säurekonzentrationen als Ordinaten und den Entladungsprozenten Sauerstoff als Abscissen zeigt, dass die Kurven für die drei untersuchten Stromdichten (0·02, 0·2, 2·0 Amp. pro qcm) sich überschneiden. Die Entladungsprozente Sauerstoff steigen also bei den konzentrierteren Säuren mit der Stromdichte und fallen mit ihr bei der verdünnteren $^1/_{10}$-norm. und $^1/_{30}$-norm. Säure. Die unterchlorige Säure konnten die Verff. mit 0·02, 0·2 und 2 Amp. pro qcm in $^1/_{30}$—$^1/_1$-norm. Säure nach etwa $^1/_2$ Amp. Stunde in Spuren im Anodengas nachweisen. In der Lösung kann dagegen den Verff. zufolge unterchlorige Säure nicht bestehen, da sie noch mit $^1/_{1000}$-norm. Salzsäure glatt Chlor und Wasser liefert.

Die elektrolytische Bildung von Chlorsäure aus Salzsäure, die früher noch nicht beobachtet war, wurde von den Verff. qualitativ sicher gestellt und quantitativ verfolgt. Neben den Reaktionen der Chlorsäure diente insbesondere die Darstellung ihres Silbersalzes aus der elektrolysierten Salzsäure und dessen Analyse zur Identifizierung der Säure. Die quantitative Ausbeute an Chlorsäure wurde bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen ($^1/_{30}$—$^3/_1$-norm., Zimmertemperatur, Stromdichten 0·02 bis 2 Amp./qcm) jodometrisch bestimmt. Sie erreicht namentlich bei $^1/_{10}$-norm. *HCl* hohe Werte, ist dagegen nur spurenhaft in normaler Salzsäure und verschwindet ganz in konzentrierteren Säuren. Es wird dies durch das Zurückbleiben der zur Bildung von Chlorsäure nötigen Hydroxylentladung hinter der zunehmenden Chlorentladung bei steigender *HCl*-Konzentration erklärt.

Auch die Ausbeute an Überchlorsäure bei Zimmertemperatur wurde ermittelt und die Säure durch Isolierung ihres Silbersalzes aus dem Elektrolyten identifiziert. Die Überchlorsäurebildung ist auf ganz verdünnte Salzsäure beschränkt. Erst wenn die Endkonzentration der Salzsäure unter $^1/_{40}$-norm gesunken ist, sind die Ausbeuten an Überchlorsäure erheblich und können $^1/_4$ der theoretischen Menge erreichen. *Bredig.*



174. Über Elektrolyse der Salzsäure II. von F. Haber und S. Grinberg (Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, S. 329—361. 1898). Gegenüber den in der ersten Mitteilung geschilderten Bedingungen der Elektrolyse (reine Salzsäure, blanke Platinelektrode, Zimmertemperatur) wurden drei experimentelle Änderungen vorgenommen:

Anwendung von Salzsäure mit teilweise durch Metall ersetztem Wasserstoff, Anwendung höherer Temperatur und platinierter Elektroden.

In der theoretischen Einleitung werden ausserdem die Verhältnisse neutraler und alkalischer Chloridlösungen erörtert, und es wird gezeigt, dass die Erklärungsweise, welche in der ersten Abhandlung für die Bildung von unterchloriger Säure und Chlorsäure gewählt war (Addition von Chlorionen und Hydroxylionen im Entladungsmomente) sich den Ergebnissen Öttels bei alkalischen und neutralen Chloridlösungen gut anpasst.

Die eigenen Versuche der Verfasser greifen nicht in das Gebiet der vollständig neutralisierten Salzsäuren, bezw. der alkalischen Chloride über, sondern betreffen nur partiell abgestumpfte Säuren und widerlegen die Angaben von *DRP.* 83565.

Wurde die Salzsäure (0·1—1 normal) nur zu $^2/_3$ mit Natronlauge oder Magnesia neutralisiert, so wurden dadurch bei der Elektrolyse in der Kälte mit blanken Elektroden die Entladungsprozente Sauerstoff trotz der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$- und $Na^{\cdot}$- resp. $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen und trotz der Zunahme der OH'-Ionen, bezw. Verdünnung der H-Ionen doch nicht sehr wesentlich geändert. Verff. erklären dies zum Teil dadurch, dass die Entladungsarbeit der Chlorionen derjenigen der Hydroxylionen gegenüber in teilweiser abgesättigter Säure ebenso wie in metallfreier niedriger bleibt, dass ferner die Hydroxylionen nicht merklich an der Leitung teilnehmen, und dass an der sekundären Reaktion $ClOH + HCl = Cl_2 + H_2O$ ebensowenig etwas geändert werde, wie an den primären elektrochemischen Anodenvorgängen.

Es wurde ferner metallfreie Salzsäure in der Kälte mit platinierten Elektroden elektrolysiert. Es zeigte sich, dass an platinierten Elektroden relativ mehr Sauerstoffgas und weniger unterchlorige Säure gebildet wird, als unter sonst gleichen Umständen an blanken Elektroden. Verff. verweisen hierbei mit Recht auf die Analogie zu den Befunden von Elbs über die anodische Bildung resp. Sauerstoffentwickelung der Überschwefelsäure (diese Zeitschrift **21**, 519). Das Platinmohr hat bekanntlich in hohem Masse die seiner grossen Oberfläche und Porosität zukommende Eigenschaft, metastabile Gasentwickelungen auszulösen. vgl. Ostwald, Lehrbuch II[1], S. 985, II[2], S. 579, Le Blanc, diese Zeitschrift **12**, 349, Peters, ebenda **26**, 218). Es wirkt hier ebenso, indem es die Entwickelung von Sauerstoffgas aus der metastabilen unterchlorigen Säure befördert. Die Verff. weisen auch darauf hin, dass die Stromdichte an platinierten Elektroden eine ziemlich unbestimmte Grösse ist.

Auch die Ausbeute von Chlorsäure wurde bei platinierten Elektroden mit verschiedenen scheinbaren Stromdichten und HCl-Konzentrationen in der Kälte festgestellt. Überchlorsäure wurde bei 2 Amp./qcm Stromdichte in $^1/_1$-normaler Säure nicht erhalten. Auch in teilweise mit Natronlauge oder Magnesia abgesättigter Salzsäure wurden die Entladungsprozente Sauerstoffgas mit platinierten Elektroden in der Kälte bestimmt und ebenso wenig wie mit blanken Elektroden eine erheblich bessere Ausbeute an Chlorgas, als in reiner Salzsäure, gefunden.

Es wurde ferner die relative Ausbeute an Sauerstoffgas in der Siedehitze sowohl mit blanken als mit platinierten Elektroden bei verschiedenen Stromdichten und Konzentrationen bestimmt. Auch hier gingen bei blanken Elektroden ebenso wie in der Kälte die Entladungsprozente Sauerstoff mit steigender Stromdichte (in $^1/_{10}$ und $^1/_{80}$ norm. HCl) durch ein Maximum, während sie bei platinierten Elektroden mit steigender Stromdichte nur anstiegen, besonders schnell in $^1/_{10}$ und $^1/_{80}$ normal HCl und bis zu 80%. Auch diese Verhältnisse werden aus der relativen Verarmung der Lösung an Chlor- und Hydroxylionen und ihrer verschiedenen Regulierung durch Zuwanderung, Entladung und Chlorsäurebildung erklärt. Auf diese Versuche ist ein besonderer Nachdruck zu legen. Die Ergebnisse bei Zimmertemperatur können, wie die Verff. selbst an einer Stelle ihrer letzten Mitteilung betonen, durch die Temperaturänderungen dicht an der Elektrode bei hohen Stromdichten beeinflusst sein. Dieses Moment entfällt nach den Verfassern in siedender Salzsäure. Auch konnte hier die Bestimmung der Entladungsprozente Sauerstoff auf zwei unabhängigen Wegen erfolgen, indem der Sauerstoff einerseits gasanalytisch gemessen, andererseits aus der Titeränderung der Salzsäure, der Menge der entstandenen Chlorsäure und der Stromquantität berechnet wurde. Die befriedigende Übereinstimmung der so ermittelten Werte mit den direkt gemessenen ist hervorzuheben. Die Chlorsäurebildung wurde an platinierten Elektroden in der Hitze nur bei $^1/_{80}$ norm. HCl und einer scheinbaren Stromdichte von $^1/_5$ Amp. erheblich gefunden. Bei blanken Elektroden war die Chlorsäureausbeute in $^1/_{10}$ und $^1/_{80}$ HCl bei 2 Amp./qcm Stromdichte am besten. Verff. beschreiben alsdann Versuche, wie weit die Chlorsäure elektrolytisch an der Kathode reduziert werde. Sie schliessen, dass die Reduktion stark verdünnter Chlorsäure nicht sehr erheblich ist, im übrigen aber blanke Elektroden und hohe Stromdichten ungünstiger für diese Reduktionen sind, als platinierte Kathoden bei kleiner Stromdichte. In der Hitze erwies sich die Chlorsäureausbeute bei Elektrolyse der Salzsäure mit sonst gleichen Stromdichten und HCl-Konzentrationen geringer, als in der Kälte.

Überchlorsäure wurde nicht in merklicher Menge gefunden. *Bredig.*

---

175. **Über Elektrolyse der Salzsäure nebst Mitteilungen über kathodische Formation von Blei. III.** von F. Haber (Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, S. 438—449. 1898). Der Verf. untersuchte die Verhältnisse, unter denen Platinelektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure und Chloriden angegriffen werden. Bei seinen Überlegungen geht er von den Grundsätzen aus, welche nach der Ionentheorie für das elektrolytische Gleichgewicht gelten. Eine Platinelektrode kann sich in zweierlei Weise als Anode in Salzsäure bethätigen: es kann entweder Platinmetall als Kation in Lösung gehen, oder es können Chlorionen zu Chlorgas entladen werden. Nach einer ähnlichen Überlegung, wie sie unlängst von Nernst für eine aus zwei Metallen bestehende Elektrode gegeben worden ist (diese Zeitschr. **22**, 539), gelangt der Verf. zu folgender Gleichgewichtsbedingung zwischen beiden Vorgängen an der Anode:

$$\frac{RT}{4F}\ln\frac{p_{Pt}}{P_{Pt}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{P_{Cl}}{p_{Cl}},$$

worin p_{Pt} und p_{Cl} die Konzentrationen der Platin- und Chlorionen in der Salzsäure und P_{Pt} und P_{Cl} die elektrolytischen Lösungstensionen von Platinmetall und Chlorgas (bei dem zugehörigen Gasdruck) sind.

Ist die rechte Seite dieser Gleichung, d. h. also die zur Entwickelung von Chlorgas notwendige Arbeit, grösser als die linke Seite, d. h. grösser als die zur Auflösung von Platin erforderliche Arbeit, so wird Platin in Lösung gehen, erfordert dagegen dieser letztere Anodenvorgang mehr Arbeit als die Chlorentwickelung, so wird die Elektrode nicht angegriffen, sondern nur Chlorgas entwickelt werden. Die rechte Seite der Gleichung wird nun mit wachsender Chlorkonzentration kleiner, das Glied der linken Seite der Gleichung fällt aber hierbei noch viel schneller, da die Konzentration der Platinionen in der Platinchlorwasserstoffsäure nach folgender Dissociationsgleichung:

$$Pt \times Cl^6 = (PtCl_6) \times k$$

mit steigendem Chlorionengehalt der Salzsäure viel schneller abnimmt, als die Chlorionenkonzentration gleichzeitig zunimmt. Daher löst sich die Platinanode bei der Elektrolyse konzentrierter Salzsäure nach Verf. leichter auf als in verdünnter Säure oder Kochsalzlösung. Verf. hat nun in Gemeinschaft mit Herrn Grinberg bei 1—2 Amp./qcm Stromdichte und bei verschiedenen Temperaturen Versuche über die technisch wichtige Angreifbarkeit von Platinanoden gemacht und Elektroden aus Platin, aus Platin + 10% Iridium und aus Platin + 25% Iridium geprüft. In Salzsäure bis zur Konzentration 30% wurde Platin bei Zimmertemperatur nicht, dagegen wohl merklich in 36% Salzsäure angegriffen, 10 und 25% Platiniridium erwiesen sich aber in der Kälte ganz beständig.

In der Siedehitze griff eine 11 prozentige Säure schon ebenso stark an, wie eine Säure von 36% in der Kälte, dagegen liess auch hier eine nur 8 prozentige siedende Salzsäure das Platin intakt. Dementsprechend haben sich auch bei der Kochsalzelektrolyse Platiniridiumelektroden in der Kälte technisch bewährt.

Schliesslich weist Verf. auf die Thatsache hin, dass blanke Platinelektroden bei kathodischen Stromdichten von 5—10 Amp./qcm mechanisch angegriffen werden und sich mit Platinschwarz bedecken. Es wird im Gegensatz zu älteren Erklärungen dieses Phänomens gezeigt, dass es sich nicht um elektrolytische Platinabscheidung aus der Lösung, sondern um einen mechanischen Zerfall der Elektrodenoberfläche bei kathodischem Stromdurchgang handelt. Dieselbe Erscheinung konnte bei ungefähr 10 Amp./qcm Stromdichte auch an Bleikathoden in mässig konzentrierter warmer Schwefelsäure beobachtet werden, so dass sich diese zu fein zerteiltem Bleimetall formieren liessen. (Eine Anzahl Druckfehler in dieser und der vorangehenden Abhandlung sind Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 164 zusammengestellt und berichtigt. Vergl. auch Bredig und Haber, Diese Zeitschr. **28**, 755.)

Bredig.

---

176. Über elektrolytische Wasserstoffsuperoxydbildung. Notizen zur Elektrolyse der Salzsäure von F. Haber und S. Grinberg (Zeitschr. für anorg. Chem. **18**, 37—47. 1898). Die Verff. haben festgestellt, dass Wasserstoffsuperoxyd bei der HCl-Elektrolyse nicht in merklicher Menge nachweisbar ist. Sie untersuchten dann im Anschluss an die Messungen von Ihle und Smale (diese Zeitschr. **14**, 590 und **22**, 114) das elektromotorische Verhalten verschiedener H_2O_2-Konzentrationen, besonders an Platinelektroden. Es stellte sich heraus, dass das Oxydationspotential der Wasserstoffsuperoxydelektrode mit steigender H_2O_2-Konzentration geringer wurde, wenn das Elektrodenmaterial (besonders platiniert oder geglüht) auf das H_2O_2 zersetzend unter Bildung von Sauerstoffgas einwirkte, dass dagegen an blanken Platin- oder Goldelektroden,

weil diese das Wasserstoffsuperoxyd nicht allzu schnell zersetzten, mit steigender H_2O_2-Konzentration das Oxydationspotential in normaler Weise zunahm. Die Verff. erklären dies dadurch, dass im ersten Falle der elektromotorisch wirksame, in der Elektrode gelöste („atomistische") Sauerstoff von hohem Oxydationspotential durch Reaktion mit dem Wasserstoffsuperoxyd zu gasförmigem Sauerstoff verbraucht wird und so schliesslich mit steigender H_2O_2-Konzentration immer schneller dem niedrigeren Oxydationspotential des gewöhnlichen Sauerstoffgases zustrebt, dass dagegen im zweiten Falle, wo das H_2O_2 unzersetzt bleibt, auch das wahre Oxydationspotential des H_2O_2 annähernd und mit steigender Konzentration zunehmend zur Geltung kommt. Ausglühen der Platinelektrode befördert ebenfalls die zersetzende Wirkung derselben (was nach Ansicht des Referenten von den bekannten Veränderungen der Platinoberfläche beim Glühen (vergl. Stewart, Wied. Ann. **66**, 88) herrührt. Die Verff. zeigten ferner, dass die anodische Polarisation einer blanken Platinelektrode in Schwefelsäure nach Zusatz einer Spur H_2O_2 viel schneller verschwindet, als ohne diesen Zusatz, und dass somit H_2O_2 mit dem in der Anode gelösten Sauerstoff sehr schnell sich umsetzt. Schliesslich weisen sie auf die eventuelle Bedeutung der H_2O_2-Bildung zur Erklärung der mehrfach „geknickten" Polarisationskurve (Nernst, Glaser, Bose, Diese Zeitschrift **29**, 181. 357) hin. *Bredig.*

---

177. **Über die Geschwindigkeit begrenzter Reaktionen** von P. Th. Müller (Bulletin de la Société chimique de Paris [3] **19**, 337—342. 1898). Als „begrenzte" Reaktionen mögen diejenigen bezeichnet werden, die bereits zum Stillstand kommen, bevor die Gesamtmenge der vorhandenen umsetzbaren Stoffe in Reaktion getreten ist. Nimmt man an, dass bei einer solchen Reaktion zwei Reaktionen im entgegengesetzten Sinne verlaufen, so kann man den zeitlichen Verlauf einer begrenzten Reaktion erster Ordnung durch die Differenzialgleichung zum Ausdruck bringen:

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(A - x) - k_2 x. \qquad (1)$$

Hierin bedeutet A die anfangs vorhandene Substanzmenge des untersuchten Körpers, x die zur Zeit θ umgesetzte Menge, und k_1, k_2 zwei Konstanten. — Die Gleichung bringt der Verf. durch identische Umformung auf die Gestalt:

$$\frac{dx}{d\theta} = (k_1 + k_2)(a - x). \qquad (2)$$

a ist der Wert, den x am Ende der Reaktion annimmt. Die betrachtete begrenzte Reaktion lässt sich somit auch als eine nichtbegrenzte auffassen, wenn man als anfängliche aktive Masse diesen Grenzwert der Menge des umsetzbaren Körper einsetzt.

Das Gleiche gilt von den begrenzten Reaktionen der zweiten Ordnung. Bezeichnet man mit A, B, C, D die Anfangskonzentrationen der vorhandenen Stoffe (also z. B. bei der Esterbildung von Alkohol, Säure, Wasser und Ester), so lässt sich die Reaktionsgleichung:

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(A - x)(B - x) - k_2(C + x)(D + x) \qquad (3)$$

identisch umformen in:

$$\frac{dx}{d\theta} = (k_1 - k_2)(a - x)(b - x). \qquad (4)$$

a ist der Grenzwert der Reaktion, also der maximale Wert, den x im Endzustande der Reaktion erreicht.

Der Verf. benutzt nun die von Berthelot und Péan de Saint-Gilles (Ann. Chim. Phys. [3] **66,** 94. 1862) und Osc. Knoblauch (Zeitschr. phys. Chem. **22,** 274 u. 276. 1897; Bull. soc. chim. **18.** 818) für die Esterbildung und Verseifung gelieferten Beobachtungszahlen zur Berechnung der Reaktionskonstanten, indem er aber (obgleich die Reaktionen von der zweiten Ordnung sind) nicht nur die Gleichung (4) der zweiten Ordnung, sondern auch die Gleichung (2) der ersten Ordnung der Berechnung zu Grunde legt. — Die einzelnen Beobachtungen des Reaktionsverlaufes liefern ihm bei beiden Arten der Berechnung für die in der Gleichung auftretenden Konstanten konstante Werte. Es erklärt sich dies daraus, dass in den bisher untersuchten Fällen der Wert von b in der Gleichung (4) so bedeutend denjenigen von a überwiegt, das $(b - x)$ während der Reaktion „praktisch" konstant bleibt, und Gleichung (4) somit bezüglich der Grösse x vom ersten Grade wird, in derselben Weise, wie es Gleichung (2) ist.

Vom Verf. sind Versuche in Aussicht gestellt, bei denen der Grössenunterschied zwischen b und a geringer ist, um solche Reaktionen zu haben, die nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch als Reaktionen zweiter Ordnung verlaufen.

Osc. Knoblauch.

---

178. **Ersatz der Metalle durch Wasserstoff** von A. Colson (Compt. rend. **127,** 961—963. 1898). Silberphosphat wird bereits bei 12° von gasförmigem Wasserstoff unter Silberabscheidung zersetzt. Bei höherer Temperatur und höherem Druck geht die manometrisch zu messende Reaktion schneller. Silberpyrophosphat wird schwerer und noch schwerer das Sulfat zersetzt; bei letzterem beginnt die Reaktion erst erheblich über 100° merklich zu werden. Silberoxyd wird bei Zimmertemperatur langsam aber quantitativ durch Wasserstoff reduziert. Das Licht hat nur geringen Einfluss auf diese Reaktionsgeschwindigkeiten. Kupfersulfat wird erst bei 250° merklich von Wasserstoff reduziert.

R. Abegg.

---

179. **Darstellung und Eigenschaften eines organischen Ammoniums: Lithiummonomethylammonium** von H. Moissan (Compt. rend. **128,** 26—30. 1899). Mit Methylamin bildet Lithium bei —20° eine blaue Flüssigkeit von der annähernden Zusammensetzung $Li.3NH_2CH_3$, welche im Vakuum metallisches Lithium hinterlässt, ausserdem eine blaue krystallinische Verbindung $LiNH_2CH_3$ liefert, deren NH_2CH_3-Druck unterhalb einer Atmosphäre liegt. *R. Abegg.*

---

180. **Über die Explosivität des Acetylens bei tiefen Temperaturen** von G. Claude (Compt. rend. **128,** 303—304. 1899). Bei — 80° mischt sich Acetylen mit Aceton in allen Verhältnissen, obwohl Verf. die Aufnahmefähigkeit des letzteren für ersteres nicht in diesem Sinne gedeutet haben will, weil reines Acetylen unter gewöhnlichem Druck bei keiner Temperatur flüssig stabil ist. Offenbar wird durch Aceton der Siedepunkt des flüssigen Acetylens so weit erhöht, dass es neben dem festen existenzfähig ist. Es wird festgestellt, dass dies flüssige Acetylen-Acetongemisch von — 80° durch einen rotglühenden Platindraht nicht zur Explosion ge-

bracht wird, obwohl dies bei anderen Mischungen von höherer Temperatur gelingt. Jedenfalls wird hier wegen der tiefen Temperatur die zur stürmischen Reaktion nötige Wärme zu schnell abgeleitet (vgl. van't Hoff, Études S. 110. 1884).

R. Abegg.

---

181. Die Änderung der Entropie bei der Dissociation ähnlicher heterogener Systeme von C. Matignon (Compt. rend. **128**, 103—104. 1899). Das aus den Beobachtungen von Isambert (1868) und Bonnefoi (1897, 1898) abgeleitete Gesetz, dass die Dissociationswärmen Q analoger Ammoniakverbindungen den absoluten Temperaturen bei gleichem NH_3-Partialdruck (760 mm) proportional sind, wird an folgendem Beobachtungsmaterial bestätigt:

Verbindungen	Dissociationsprodukte	Q	T	Q/T
$ZnCl_2.6NH_3$	$ZnCl_2.4NH_3 + 2NH_3$	110 K	332°	0·33
$ZnCl_2.4NH_3$	$ZnCl_2.2NH_3 + 2NH_3$	119	363	0·33
$CaCl_2.8NH_3$	$CaCl_2.4NH_3 + 4NH_3$	99	305	0·32
$CaCl_2.4NH_3$	$CaCl_2.2NH_3 + 2NH_3$	103	315	0·33
$CaCl_2.2NH_3$	$CaCl_2 + 2NH_3$	140	453	0·31
$2(AgCl.3NH_3)$	$2AgCl.3NH_3 + 3NH_3$	95	293	0·33
$2AgCl.3NH_3$	$2AgCl + 3NH_3$	116	341	0·33
$MgCl_2.6NH_3$	$MgCl_2.2NH_3 + 4NH_3$	131	415	0·315
$PdJ_2.4NH_3$	$PdJ_2.2NH_3 + 2NH_3$	129	383	0·34
$PdCl_2.4NH_3$	$PdCl_2.2NH_3 + 2NH_3$	156	483	0·32
$LiCl.4NH_3$	$LiCl.3NH_3 + NH_3$	89	285	0·31
$LiCl.3NH_3$	$LiCl.2NH_3 + NH_3$	110	332	0·33
$LiCl.2NH_3$	$LiCl.NH_3 + NH_3$	116	357	0·32
$LiCl.NH_3$	$LiCl + NH_3$	120	386	0·31

Daraus ergiebt sich das wichtige Resultat, dass hier die Änderung der freien Energie der NH_3-Bindung derjenigen der Gesamtenergie proportional ist.

R. Abegg.

---

182. Über die Wirkung des Lichts bei sehr tiefen Temperaturen von A. und L. Lumière (Compt. rend. **128**, 359—361. 1899). Bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft bedürfen normalempfindliche Bromsilbergelatineplatten einer 350 bis 400 mal längeren Belichtung als bei gewöhnlicher Temperatur. Die zu den Positivprozessen verwendeten Reaktionen des Lichts auf Silbercitrat, Chromatgelatine, Ferrisalze bleiben bei der tiefen Temperatur in messbarer Zeit durch Licht aus. Eine bei normaler Temperatur belichtete und danach abgekühlte Platte ist nach dem Wiedererwärmen in normaler Weise entwickelbar geblieben.[1]) Die Phosphorescenz der Erdkalisulfide hört in tiefer Temperatur auf, tritt aber beim Erwärmen wieder ein. Werden diese Stoffe erst durch Erwärmen phosphorescenzfrei gemacht, im Dunkeln in flüssiger Luft abgekühlt und in diesem Zustande durch Licht etc. erregt, so zeigt sich diese Erregung trotz der tiefen Temperatur wirksam, indem nach Erwärmen Phosphorescenz eintritt.

R. Abegg.

---

[1]) Vgl. dagegen die Untersuchungen von Schellen (siehe Precht, Archiv. f. wiss. Photographie **1**, 58 ff. 1899), wonach zwischen — 32° und + 90° keine Empfindlichkeitsänderung von Platten bemerkbar ist.

183. Untersuchungen der latenten Verdampfungswärme von Piperidin, Pyridin, Aceto- und Capronitril von W. Luginin (Compt. rend. **128,** 366—369. 1899). Es ergeben sich für

	Siedep. (760 mm)	spez. Wärme	Verdampfungswärme	MS/T
Piperidin	105·76°	0·5233 (19·5° bis 97·5°)	88·92 Cal	19·95
Pyridin	115·51°	0·4315 (21·5° bis 107·6°)	101·39	20·62
Acetonitril	81·54°	0·5408 (20·7° bis 76·4°)	170·68	19·74
Capronitril	155·48°	0·5417 (18° bis 155·5°)	88·09	19·89

Die letzte Kolonne enthält die Troutonsche Konstante MS/T, die durch die absolute Temperatur des Siedepunkts T dividierte molekulare Verdampfungswärme MS, deren Grösse im Einklang mit den Untersuchungen von Ramsay und Shields (**12,** 466) für den einfachen Molekularzustand der Flüssigkeiten spricht.

R. Abegg.

---

184. Über die Bildungswärme des gebrannten Kalks aus den Elementen von H. Moissan (Compt. rend. **128,** 384—387. 1899). Ist das Calcium in kleinen Krystallen, so zersetzt es das Wasser zu schnell und schwimmt auf ihm, so dass diese Form für thermochemische Bestimmungen ebenso ungeeignet ist, wie kompakte Stücke, die durch einen Kalküberzug vor schneller Einwirkung des Wassers geschützt werden. Durch Einbringen kleiner Krystalle in einen Cylinder mit feindurchlöcherten Wänden lies sich die Reaktion in erwünschtem Tempo leiten; es ergab sich:

$$Ca + 2H_2O = H_2 + \underset{\text{(gesätt. Lösg.)}}{Ca(OH)_2} + 941\ \text{K.}$$

daraus berechnet sich mit der Hydratationswärme das CaO:

$$Ca + O = CaO + 1450\ \text{K.}$$
$$Ca + O_2 + H_2 = \underset{\text{(fest)}}{Ca(OH)_2} + 2291\ \text{K.}$$

Die Bildungswärme des Calciumoxyds ist grösser als die der Oxyde von Kalium (982 K.) und Natrium (1009 K.), demgemäss verdrängt Calcium die beiden Alkalien aus ihren Oxyden. Es wird ferner gefunden, dass auch Li_2O (Bildungswärme 1412 K.) durch Ca reduziert wird, nicht jedoch MgO, dessen Bildungswärme 1434 K. ebenfalls unterhalb der des CaO liegt. Die letztere Bildungswärme soll deshalb vom Verf. neubestimmt werden. Da die Reduktionen durch Calcium sonach den genannten Bildungswärmen meist entsprechen, darf man deren Reihenfolge a posteriori auch als diejenige der freien Bildungsenergien betrachten, was jedoch bekanntlich nicht, wie es Verf. und seine Landsleute zu thun pflegen, a priori statthaft ist.

R. Abegg.

---

185. Über den für den idealen Gaszustand charakteristischen Ausdehnungskoëffizienten von D. Berthelot (Compt. rend, **128,** 498—500. 1898). Verf. berechnet aus den neuesten Bestimmungen von Chappuis, Leduc und Sacerdote den Ausdehnungskoëffizienten der idealen Gase zu 0·0036625 bei Atmosphärendruck, d. h. den absoluten Nullpunkt bei — 273·04° C. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass die Abweichungen des Wasserstoffs bei verschiedenen Drucken und Temperaturen vom idealen Verhalten im Einklang mit der van der Waalsschen Gleichung sei, und dass andere Gase, nur bei anderen Temperaturen und Drucken, ebenfalls im Zustande eines „gaz plus que parfait“ wie der Wasserstoff sich befinden müssen.

R. Abegg.

186. Über das Verdünnungsgesetz der Elektrolyte von P. Th. Müller (Compt. rend. **128**, 505—507. 1899). Die Regel von Kohlrausch (Wied. Ann. **66**, 791. 1898) besagt, dass die Leitfähigkeit 1×1-wertiger Elektrolyte mit der Verdünnung scheinbar so zunimmt, als wenn jedes Ion für diese Verdünnung um denselben Betrag an Beweglichkeit zunähme, ohne dass die Anzahl der Ionen sich ändere. Hiermit kombiniert Verf. die bekannte Ostwaldsche Valenzregel, nach welcher alle einwertigen Elektrolyte zwischen zwei gleichen Verdünnungen um den gleichen Betrag der molekularen Leitfähigkeit differieren. Verf. findet, dass bei Verdünnungen v und $2v$ sich die Differenzen δ der Leitfähigkeiten gegen die bei ∞-Verdünnung $\frac{\delta_v}{\delta_{2v}} = 1.333 = \frac{4}{3}$ verhalten oder dass $\delta = A \,.\, v^{-0{\cdot}41504}$, worin bei 18° $A = 52{\cdot}72$, bei 25° $A = 62{\cdot}152$ ist, so dass die molekulare Leitfähigkeit

$$\mu = \mu_\infty - A \,.\, v^{-0{\cdot}41504}$$

wird, eine Formel, deren Anwendbarkeit an zwei Beispielen gezeigt wird.

R. Abegg.

---

187. Einfluss sehr tiefer Temperaturen auf die Phosphorescenz von A. und L. Lumière (Compt. rend. **128**, 549—552. 1899). Beim Abkühlen phosphorescierender Stoffe erlischt ihre Luminescenz um so eher, je geringer dieselbe von Anfang war; ebenso tritt beim Erwärmen von der Temperatur der siedenden Luft an die Phosphorescenz um so eher auf, je stärker die Erregung war, also bei Magnesiumbelichtung z. B. früher, als bei Belichtung mit Bogenlicht. Die Aufspeicherungsfähigkeit der Lichtenergie in den phosphorescenzfähigen Körpern bei tiefen Temperaturen, wo sich dieselbe nicht oder nur unmerklich in chemische Energie und die damit verbundene Luminescenz verwandelt, wird in sinnreicher Weise dazu benutzt, das Vorhandensein kurzer und schwacher Phosphorescenz ohne Phosphoroskop nachzuweisen: die fraglichen Stoffe werden bei sehr tiefer Temperatur erregt und beim Erwärmen nach beliebiger Zeit das Auftreten einer Luminescenz konstatiert, welche bei Erregung in gewöhnlicher Temperatur zu schnell für eine Beobachtung abklingt. Aus demselben Grunde sind die Anfänge der bei sehr tiefer Temperatur erregten Luminescenz viel intensiver als unter gewöhnlichen Bedingungen, wo ein erheblicher Teil schon während der Erregung verschwindet. Die Verff. konstatieren ferner, dass auch die bei tiefsten Temperaturen erregte Phosphorescenz bei diesen selben Temperaturen durch langwellige Lichtstrahlen zerstört wird, so dass die Lichtwirkung als solche von der Kälte offenbar unbeeinträchtigt bleibt. Die beschriebenen Versuche sind zweifellos von grosser Wichtigkeit für eine künftige Theorie der Lichtwirkungen.

R. Abegg.

---

188. Über die zwischen dem Molekulargewicht und der Dichte der Flüssigkeiten bestehende Beziehung von D. Berthelot (Compt. rend. **128**, 553 bis 556. 1899). Die van der Waalssche reduzierte Zustandsgleichung gestattet aus der Kenntnis der kritischen Daten einer Flüssigkeit einen Schluss auf ihr Molekulargewicht. Verf. weist darauf hin, dass hierfür die Dichten geeignet sind, deren Übereinstimmung mit den nach der Formel zu berechnenden Werten die Gleichheit des Molekularzustandes von Gas und Flüssigkeit beweist. Für einige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, wird aus den Kompressibilitäten

der Dämpfe das spezifische Volum berechnet, findet sich aber nur der Grössenordnung nach mit dem wirklichen in Übereinstimmung. *R. Abegg.*

---

189. Über eine einfache Beziehung, welche das Molekulargewicht der Flüssigkeiten als Funktion ihrer Dichten und kritischen Konstanten liefert von D. Berthelot (Compt. rend. 128, 606—609. 1899). Das Molekularvolumen M/d_c ist für alle Stoffe beim kritischen Punkt nach den Messungen Amagats $^1/_{3\cdot 6}$ des nach den idealen Gasgesetzen beim kritischen Druck p_c Atm. und der absoluten kritischen Temperatur T_c zu berechnenden Volums, also:

$$M/d_c = {}^1/_{3\cdot 6} \cdot 22{\cdot}4 \cdot \frac{T_c}{273} \cdot \frac{1}{p_c}.$$

Ferner ist nach Mathias die kritische Dichte aus der bei einer beliebigen Temperatur T herrschenden Dichte d durch die Formel gegeben:

$$d_c = \frac{d}{2\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)}.$$

Aus der Kombination beider Formeln folgt für:

$$M = 11{\cdot}4\, d \frac{T_c}{p_c\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)}.$$

Nach dieser Formel berechnet Verfasser eine grosse Reihe von Molekulargewichten und vergleicht sie mit den Formelgewichten, wobei sich durchweg eine sehr auffallende Übereinstimmung ergiebt, auch insofern, als die notorisch polymerisierten Flüssigkeiten höhere Molekulargewichte ergeben.

Aus der grossen Tabelle seien folgende Zahlen hier wiedergegeben:

	$M_{\text{ber.}}$	$M_{\text{Formelgewicht}}$
C_2N_2	50·0	52
SO_2	65·1	64
Äther	76·1	74
CCl_4	152·3	153·8
$CHCl_3$	114·5	119·4
CS_2	73·4	76
$SnCl_4$	252·4	260
C_2H_5Cl	63·5	64·5
C_6H_6	79·2	78
C_6H_5Fl	99	96
NH_3	19·2	17
$HCOOCH_3$	64·8	60
CH_3COOCH_3	80	74
CH_3COOH	80·6	60
CH_3OH	45·8	32
C_2H_5OH	51·6	46
H_2O	25·1	18

Die Übereinstimmung ist so gut, wie sie es bei der Unsicherheit der Daten des kritischen Druckes nur sein kann. *R. Abegg.*

---

190. Über die Doppelcyanide von Berthelot (Compt. rend. 128, 630—642. 1899). Es wird zunächst auf dem bekannten thermochemischen Wege die Verteilung einer Base zwischen Cyanwasserstoff und anderen Säuren variabler Stärke bestimmt, wobei u. a. festgestellt wird, dass von dem zwar schwachen Schwefelwasserstoff die Blausäure fast vollständig verdrängt wird, während Borsäure an Schwäche letzterer der Grössenordnung nach gleich ist.

Die komplexen Cyanwasserstoffsäuren erweisen sich dagegen erheblich stärker, so wird das Kaliumsilbercyanid von Kohlensäure nicht zersetzt. Stärkere Säuren fällen Cyansilber, was nach Verf. durch die Instabilität der freien komplexen Säure bedingt ist, deren Bildungswärme aus den Komponenten *HCy* und *AgCy* negativ ist. Analog verhalten sich die komplexen Merkuri- und Zinkcyanide, deren freie Säuren ebenfalls negative Bildungswärmen besitzen und deshalb unbeständig sind, am meisten die Merkurisäure, während die Zinkcyanwasserstoffsäure zwischen den beiden anderen steht. *R. Abegg.*

---

191. Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Alkalisulfiden auf die Doppelcyanide von Berthelot (Compt. rend. 128, 706—715. 1899). Wenig Schwefelwasserstoff in Kaliumsilbercyanid mit Kaliumcyanid-Überschuss giebt keine Fällung von Schwefelsilber, und andererseits ist Schwefelsilber in Kaliumcyanid merklich löslich. Der Verf. schliesst, dass dieses Gleichgewicht auf der Bildung „dreifacher Salze“ beruhe, und sucht dies durch thermochemische Messungen wahrscheinlich zu machen, während sich an der Hand des Massenwirkungsgesetzes und der Ionenkonzentrationen des S'' und Cy', sowie des $Ag^{\cdot}$ die Verhältnisse vollkommen sicher übersehen lassen: Die geringe Ionenkonzentration des $Ag^{\cdot}$ in der Cyanidlösung gestattet einer merklichen Menge von S''-Ionen die Anwesenheit, ohne dass das Löslichkeitsprodukt des Ag_2S überschritten wird. Durch Säurezusatz findet Ag_2S-Abscheidung statt, weil die $H^{\cdot}$-Ionen Cyan-Ionen neutralisieren, und die geringere Konzentration letzterer die $Ag^{\cdot}$-Ionen vermehrt, so dass nunmehr das Ag_2S-Löslichkeitsprodukt überschritten wird. In analoger Weise lassen sich, entgegen der unmodernen Auffassung des Verf., die Gleichgewichtsverhältnisse von Merkuri- und Zinkdoppelcyaniden mit Schwefelverbindungen darlegen.

R. Abegg.

---

192. Über die Explosionsfähigkeit des mit indifferenten Gasen gemischten Acetylens von Berthelot und Vieille (Compt. rend. 128, 777—787. 1899). Es wird eine grössere Reihe von Versuchen über die Explosivität von Acetylenwasserstoff- und Acetylenleuchtgas-Gemischen mitgeteilt. Von den Ergebnissen soll hier nur hervorgehoben werden, dass die Explosion durch Beimengung von Leuchtgas gemildert wird, weil dessen Zersetzung einen Teil der Wärme absorbiert, welche die exotherme Zersetzung des (endotherm gebildeten) Acetylens produziert. Die Verringerung der Wärmeproduktion eines solchen Gemisches beeinträchtigt natürlich die Leuchtkraft entsprechend. *R. Abegg.*

---

193. Darstellung und Eigenschaften von krystallisiertem Calciumphosphid von H. Moissan (Compt. rend. 128, 787—793. 1899). Durch Reduktion von Tricalciumphosphat im elektrischen Ofen mit Kohle entsteht ein dunkelrotes krystallisiertes Phosphorcalcium der Formel P_2Ca_3, welches analog dem Stickstoffcalcium Wasser unter Bildung von PH_3 zersetzt. *R. Abegg.*

---

194. Über Gasgemische und ihre Kompressibilität von D. Berthelot und P. Sacerdote (Compt. rend. 128, 820—822. 1899). Die Abweichungen einiger Gasgemische von der idealen Kompressibilität zwischen 1 und 2 Atmosphären (27, 375) ergiebt sich durch neue Messungen der Verff. wie folgt:

für $SO_2 + CO_2$ (49·5 + 50·5% Druck)	$A_1^2 = 143 \cdot 10^{-6}$	
aus der Mischungsregel berechnet	$168 \cdot 10^{-6}$	nach den beiden Einzelwerten
für Luft	$A_1^2 = 5 \cdot 10^{-6}$	
berechnet	$4 \cdot 10^{-6}$	
für $H_2 + O_2$	$A_1^2 = -2 \cdot 10^{-6}$	
berechnet	0	

Bei der Mischung von H_2 und O_2 wächst der Druck um etwa 0·2 mm.

A_1^2 geht aus der Gleichung $\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} - 1 = A_1^2 (P_2 - P_1)$ hervor. *R. Abegg.*

---

195. Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden und von Kohle von O. Boudouard (Compt. rend. 128, 822—825. 1899). Bei 650° geht die Reaktion sowohl mit Metalloxyden (speziell Kobaltoxyd), wie mit Kohle zu einem Gleichgewichtszustande zwischen CO_2 und CO, in welchem 61% CO_2 neben 39% CO beständig sind. *R. Abegg.*

---

196. Über die Dissociation des Quecksilberoxyds von H. Pélabon (Compt. rend. 128, 825—828. 1899.) Die Dissociationsdrucke des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd bei Gegenwart gesättigten Quecksilberdampfes liess sich bestimmen und durch die Formel $\log p = m/T + n \log T + z$

darstellen, worin $m = -27569$
$n = -57{\cdot}58$
$z = +203{\cdot}94711$
p Druck und
T Temperatur

bedeutet. Der Druck wächst sehr schnell mit der Temperatur, er ist bei 440° wenige Millimeter, bei 610° gleich 1240 mm.

Ist der Hg-Dampf ungesättigt, so ist der O-Druck von dem Partialdruck des ersteren abhängig. Verf. geht von HgO aus, so dass Hg- und O-Gas sich äquivalent bleiben; allgemein muss nach der Reaktionsgleichung:

$$HgO = Hg\,(2\text{ Vol.}) + O\,(1\text{ Vol.})$$
$$\pi \varphi^2 = f(T)$$

sein, wenn π den Partialdruck des O, φ den des Hg bezeichnet; für den speziellen letzteren Fall ist: $\pi \, . \, (2\pi)^2 = 4\pi^3 = f(T)$

und für den Fall gesättigten Hg-Dampfes von der Tension F sei der O-Druck p, dann ist: $pF^2 = f(T)$, so dass $pF^2 = 4\pi^3$.

Aus der Kenntnis der Quecksilbertensionen F und der anfangs bestimmten p-Werte lässt sich also π berechnen. Verf. zeigt, dass diese Rechnung befriedigend mit den Experimenten stimmt. *R. Abegg.*

---

197. Über den Gang der Polarisation in Elektrolyten von gewöhnlichem Druck an bis ca. 1000 Atmosphären von R. Frederico (Nuov. Cim. [4] 8.

145—191. 1898). Die Polarisation an zwei gleichgrossen blanken Platinelektroden in 8% Schwefelsäure bei variablem Druck und in ihrem zeitlichen Verlauf wird mittels einer Versuchsanordnung gemessen, deren ausführliche Beschreibung den grössten Teil der umfangreichen Abhandlung ausfüllt. Die Methode ist kurz folgende: der polarisierende Strom wird mittels Schleiffedern dem „Voltameter“ über zwei peripherisch angebrachte Metallringe einer schnell rotierenden Scheibe zugeführt; in diesen Ringen befinden sich Unterbrechungen, mit isolierten Metalleinlagen, die mit einem Kapillarelektrometer verbunden den Polarisationszustand der Elektroden zu verfolgen gestattete. Über die Anordnungen im einzelnen, speziell die Aichung des Druckmanometers sind vielerlei geschickte und nützliche Anweisungen gegeben, betreffs deren auf das Original verwiesen sei. Es ergab sich, dass bei jedem Druck das Maximum der Polarisation (ca. 2 Volt) nach etwa 8 bis 10 Sek. erreicht wurde, wovon ca. 85% bereits innerhalb der ersten Sekunde entstehen. Als polarisierende Kraft werden 6 Daniellelemente in Serie benutzt, deren Stromintensität durch einen Rheostaten auf konstant etwa 0·13 Amp. reguliert wird. Von der Konstanz derselben sich zu überzeugen, hielt der Verf. für überflüssig, da die Spannung der Kette und der äussere Widerstand gleich blieben — also ohne Rücksicht auf die variable Gegenspannung des Voltameters! Von 1 bis 1000 Atm. Druck verschiebt sich das Polarisationsmaximum von 1·91 bis 2·02 Volt. Die Abhandlung lässt vermuten, dass der Verfasser erheblich geschickter in der Konstruktion von Apparaten, als in ihrer einwandsfreien und theoretisch förderlichen Verwendung ist. Die Nichttrennung von anodischer und kathodischer Polarisation spricht ebenfalls hierfür. *R. Abegg.*

---

198. Eigenschaften des Calciums von H. Moissan (Compt. rend. **127**, 584—590. 1898). Reines Calcium schmilzt im Vakuum bei 760° zu einer silberglänzenden Flüssigkeit, ist erstarrt schneidbar weich und hämmerbar, jedoch weniger als *K* und *Na*, und von krystallinischem Bruch. Das geschmolzen gewesene Metall hat eine Dichte zwischen 1·78 und 1·87 und eine Härte zwischen Blei und Kalkspat.

Von den chemischen Eigenschaften sind hervorzuheben die relativ grosse Beständigkeit gegen Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod, welche alle erst bei höherer Temperatur mit dem Metall reagieren. Im Luftstrom verbindet es sich mit Sauerstoff und Stickstoff gleichzeitig. Mit Kohle (Russ) vereinigt es sich unterhalb Rotglut zu Carbid.

Interessant ist auch das Verhalten des Calciums gegen andere Metalle: in flüssigem *Na* ist es löslich und krystallisiert beim Erstarren aus, in *K* ist es fast unlöslich, mit *Mg*, *Zn*, *Ni* liefert es brüchige Legierungen, deren erstere Wasser zersetzt. Mit geschmolzenem *Sn* vereinigt es sich unter Wärme- und Lichtproduktion, desgleichen amalgamiert es sich. Das krystallinische Amalgam liefert bei 400° mit Wasserstoff keine Verbindung, wohl aber mit Stickstoff (s. Ref. 187). Es verdrängt bei Rotglut Kalium und Natrium aus den Chloriden und Fluoriden, nicht aber aus den Jodiden. Mit Calciumchlorid und -jodid liefert es krystallisierte rote Subhaloide. Reines Wasser wird langsam zersetzt, schneller zuckerhaltiges, offenbar wegen der Bildung komplexer Ionen, in denen *Ca* mit Zucker vereinigt ist, wie die Existenz und Löslichkeit von Zuckerkalk vermuten lässt. Über die Bildung von Calciumsilicid und weitere interessante Reaktionen sei auf das Original verwiesen. *R. Abegg.*

---

199. Über das Atomgewicht des Tellurs mit Bezug auf die multiplen Proportionen der Atomgewichte der anderen einfachen Stoffe. — Über die Stellung von Tellur und Jod in den periodischen Systemen der Elemente von H. Wilde (Compt. rend. **127**, 613—618. 1898). Verf. drückt aus Anlass einer Neubestimmung des Atomgewichts des Tellur seine Unzufriedenheit mit dem Mendelejewschen periodischen System aus und ist der — wohl unmassgeblichen — Meinung, dass die Zahlenwerte der Atomgewichte richtiger aus theoretischen Zahlenreihen (wie den Döbereinerschen Triaden), als aus exakten Bestimmungen (wie denen von Stas) abzuleiten seien. *R. Abegg.*

---

200. Über einige Quecksilberalkaloidverbindungen von L. Pesci (Gazz. chim. ital. **28**, II, 436—477. 1898). Es werden eine grosse Reihe von Quecksilberverbindungen rein chemisch beschrieben, die sich von den verschiedensten aromatischen Ammoniakderivaten durch Einführung von Quecksilber in die Amidogruppe oder den aromatischen Rest ergeben. Physikalisch-chemische Angaben sind nicht vorhanden, ausser der ohne Belege gelassenen Behauptung, dass die Einführung des Quecksilbers in die Amidogruppe die Stärke der Basen erhöhe. *R. Abegg.*

---

201. Über das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen der Gase; seine Veränderlichkeit mit der Temperatur von A. Leduc (Compt. rend. **127**, 659—662. 1898). Die Messungen von Wüllner über die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei 0° und 100° ergeben nach einer vom Verf. gefundenen geringen Korrektion eine Veränderlichkeit von γ um weniger als 0·1%, während sich für Kohlensäure im gleichen Temperaturintervall eine Abnahme um 2·8% findet. Berechnet man nach einer vom Verf. gegebenen Formel, welche die von der idealen abweichende Kompressibilität der Gase berücksichtigt, aus den Wüllnerschen Messungen der Schallgeschwindigkeiten V und denen des Verf. über die Kompressibilität die Werte γ für 0°, so ist für

	V	γ
Luft	331·8	1·404
CO	337·0	1·401
CO_2	259·3	1·319
N_2O	259·6	1·324
NH_3	415·9	1·336
C_2H_4	315·8	1·250

Hieraus folgt, dass zwar der von Boltzmann angenommene Wert 1·40 für 2atomige zutrifft, jedoch 1·333 für 3atomige Gase nicht bestätigt wird. Verf. verspricht zu zeigen, dass letzterer Wert sich unter Zugrundelegung der Theorie der übereinstimmenden Zustände zu $1 + {}^2/_3 . 0{\cdot}4 = 1{\cdot}267$ berechnet, und ferner, dass der Wert 1·667 keineswegs ein 1atomiges ideales Gas charakterisiert, sondern dass dieser Wert 2atomigen Gasen zukommt, welche vom idealen Gaszustand ebensoweit entfernt sind, wie SO_2 bei 10° und Atmosphärendruck. Man darf mit Recht auf diese Ausführungen gespannt sein, da sie für Atomgewichtsbestimmungen z. B. der von Ramsay neuentdeckten Gase von fundamentaler Wichtigkeit sein würden, obwohl man annehmen darf, dass diese wegen ihrer schweren Coercibilität dem idealen Gaszustand sehr nahe sind. *R. Abegg.*

---

202. Über den Durchgang gelöster Substanzen durch Ferrocyankupfermembran von A. Naccari (Nuov. Cim. [4] 8, 260—261. 1898). Verf. berichtet in kurzem Auszug über Versuche, welche ergaben, dass organische wasserlösliche Stoffe um so langsamer und unvollständiger eine Ferrocyankupfermembran durchdringen, je höher ihr Molekulargewicht ist. Die Geschwindigkeit wird jedoch nicht — wie bei Gasen — der Quadratwurzel des Molekulargewichts umgekehrt proportional gefunden, sondern die Geschwindigkeitsänderung mit dem Molekulargewicht ist grösser. *R. Abegg.*

---

203. Über die Veränderungen, welche Lichtstrahlen in gewissen Farbstoffen hervorbringen von A: Garbasso (Nuov. Cim. [4] 8, 263—265. 1898). Das Nachtblau der Ludwigshafener Fabrik und das Cyanin zeigen nach Versuchen des Verf. in merklichem Grade die Eigenschaften des Wienerschen (18, 187) farbenempfindlichen Stoffes, bei Belichtung unter verschiedenfarbigen Gläsern die Nuance des Glases wiederzugeben. *R. Abegg.*

---

204. Darstellung von Lithiumammonium, Calciumammonium und den Amiden von Lithium und Calcium von H. Moissan (Compt. rend. **127,** 685—693. 1898). Lithium und Calcium lösen sich in flüssigem NH_3 mit blauer Farbe, wie Natrium und Kalium. $NaNH_3$ zerfällt bei -20°, KNH_3 bei -2° in Metall und NH_3, während die *Li*- und *Ca*-Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur und Druck bestehen. $LiNH_3$ besteht bis aufwärts $+70^\circ$, $CaNH_3$ bis $+20^\circ$. Die Verbindungen entstehen unter Wärmeentwicklung, und *Li* verflüssigt sich dabei; es hält bei freiwilligem Abdunsten so viel NH_3 fest, wie der Formel $Li(NH_3)_3$ entspricht. Gegen $+70^\circ$ bildet sich unter Entbindung von Wasserstoff krystallisiertes $LiNH_2$, bei starker Evakuation zersetzt sich $LiNH_3$ jedoch in *Li*-Metall und NH_3. Calciumammonium entspricht der Formel $Ca(NH_3)_4$. *Li*- und *Ca*-Ammonium sind an der Luft selbstentzündlich. *R. Abegg.*

---

205. Volumetrische Analyse der Borsäure von Copaux (Compt. rend. **127,** 756—759. 1898). In den Boraten lässt sich mit dem Indikator Methylorange zunächst das Alkali mit starken Säuren neben der sehr schwachen Borsäure titrieren; sodann fügt man der borsauren Flüssigkeit Glycerin oder Mannit zu, durch deren Addition die Borsäure zu einer mit Phenolphtaleïn titrierbaren stärkeren Säure umgewandelt wird, die dann mit Alkali zurücktitriert werden kann. Die möglichst quantitative Überführung der Borsäure in die stärkere komplexe Säure hängt von der Menge des Glycerin, resp. Mannitzusatzes ab, der, um seinen Zweck zu erfüllen, eine genügende aktive Masse haben muss, weshalb der Verf. in unbewusster Anwendung des Massenwirkungsgesetzes hohe Konzentration vorschreibt (s. Magnanini **6,** 58). *R. Abegg.*

---

206. Neue Betrachtungen über die physikalischen Gleichgewichte isomorpher Mischungen von G. Bruni (Atti. Acc. Linc. 7^2, 347—349. 1898). Die Betrachtungen wenden sich gegen F. W. Küsters Auffassung, dass isomorphe Mischungen prinzipiell verschieden von festen Lösungen sind. Es wird darauf hingewiesen, dass nach einem thermodynamisch begründeten Theorem von F. W.

Gibbs bei einem im Gleichgewicht befindlichen System zweier Phasen notwendig und hinreichend für das Auftreten eines Temperaturmaximums oder -minimums die Bedingung ist, dass beide Phasen gleiche Zusammensetzung haben.

Da nun nach Küsters und anderen Messungen die Schmelzpunkte isomorpher Gemische verschiedener Zusammensetzung kein Maximum oder Minimum zeigen, so folgt aus dem Gibbschen Theorem, dass die Schmelzen und die festen Phasen dieser Gemische verschiedene Zusammensetzung haben müssen, ausser für den Spezialfall, dass die einzelnen Komponenten des isomorphen Gemisches und somit auch alle Gemische den gleichen Schmelzpunkt haben, so dass die Schmelzpunktskurve als ein unendlich flaches Maximum aufzufassen ist. Die zweite Küstersche Regel besitzt also nur für diesen Spezialfall Gültigkeit.

Bei dieser Gelegenheit sei der (**29**, 382) dem Verf. gemachte Vorwurf eingeschränkt, dass er trotz Löslichkeit des gelösten Stoffes im festen Lösungsmittel das Molekulargewicht des ersteren aus der Gefrierpunktsdepression berechnet habe. Die betreffende Tabelle enthält zwar diese Zahlen, doch wird denselben, wie aus dem a. a. O. folgenden zu schliessen ist, keine reelle Bedeutung beigelegt.

R. Abegg.

---

207. Über Gleichgewichte in Systemen von zwei und drei Komponenten mit einer flüssigen Phase von G. Bruni (Gazz. chim. ital. **28**, II, 508—529. 1898). Verf. giebt seine früher referierten Betrachtungen in durch Experimente erweiterter Form:

Fall I: Die Komponenten des Systems vereinigen sich nicht und sind nicht isomorph: es wird das System Benzol-Diphenylamin, Naphtalin untersucht und folgende kryohydratischen Punkte gefunden: Benzol-Diphenylamin —4°, Benzol-Naphtalin —3·25°, Benzol-Diphenylamin-Naphtalin —12·8° (Diphenylamin-Naphtalin n. Roloff [**17**, 325] + 32·45°).

Fall II: Zwei Komponenten geben eine stabile Additionsverbindung: einige Systeme dieser Art sind von Kurilow und von Pawlewski untersucht; Verf. behandelt das System Acetylenbromid, Pikrinsäure, β-Naphtol, welches kryohydratische Punkte ergiebt: 9·41° Acetylenbromid-Pikrinsäure; 9·32° Äthylenbromid-Pikrinsäure-Naphtolpikrat; 9·75° Äthylenbromid-Naphtolpikrat; 8·89° Äthylenbromid-Naphtolpikrat-Naphtol; 9·04° Äthylenbromid-Naphtol.

Für Fall III, in dem zwei Komponenten eine instabile Verbindung geben, wird nur theoretisch der Gang der Zweiphasenkurve erörtert.

In Fall IV sind zwei Komponenten isomorph; untersucht werden in Benzol die isomorphen Naphtalin-β-Naphtol, sowie Phenanthren-Karbazol. In beiden Systemen ergiebt sich das auffallende Faktum, dass Zusatz der schwerer löslichen Komponente Naphtol, resp. Karbazol zu dem Kryohydrat der beiden anderen die Gleichgewichtstemperatur erhöht, eine Erscheinung, die jedoch dem Gefrier-Temperaturgang der benzollosen binären Systeme parallel geht. Die der Abhandlung beigegebenen allgemeinen Kurvenzeichnungen machen diese Parallelität zwischen binären und ternären Systemen anschaulicher, als dies ein Referat wiederzugeben vermag.

Zum Schluss beschwert sich Verf. wegen einer Insinuation des Referenten in einem früheren Referat, dass Piperazin mit Benzol keine festen Lösungen gebe, während Verf. nur bewiesen habe, dass die betr. Löslichkeit in der festen Phase zu gering ist, um merklich zu sein. Dass „unlöslich“ und „nicht nachweisbar

löslich" für jeden verständigen Menschen gleichbedeutend ist, braucht demgegenüber kaum hervorgehoben zu werden, da eine absolute Unlöslichkeit ein Unding ist. Darin sind wir also einig. Dass die beiden Stoffe jedoch aus einem dritten Lösungsmittel gemeinsam in fester Lösung auskrystallisieren könnten, wenn sie es aus gegenseitiger Lösung nicht thun, ist ein Einwand des Verf., der sicher unhaltbar ist (gleiche Temperatur vorausgesetzt). *R. Abegg.*

---

208. **Über einige Beziehungen zwischen Licht- und chemischer Energie und die Ersetzbarkeit von Sauerstoff gegen die Halogene** von Berthelot (Compt. rend. **127**, 795—798. 1898). Es wird konstatiert, dass Jod und Brom sich mit Sauerstoff trotz monatelanger Belichtung nicht merklich vereinigen, selbst nicht bei Gegenwart von Wasser; auch Ozon bildet sich demnach nicht aus Sauerstoff durch Belichtung. HJ und HBr werden durch O_2 oxydiert, letzteres nur bei höheren Konzentrationen. *R. Abegg.*

---

209. **Das mechanische Äquivalent der Kalorie und die spezifischen Wärmen der Gase** von A. Leduc (Compt. rend. **127**, 860—862. 1898). Aus der Formel $c_p - c_v = \frac{T}{E} \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial T}$, in welcher p, v, T, c_p, c_v, E bezw. Druck, Volum, absolute Temperatur, spezifische Wärmen bei konstantem p, resp. v, und mechanisches Wärmeäquivalent bedeuten, berechnet Verf. unter Zugrundelegung der experimentell beobachteten Werte der beiden Temperaturkoëffizienten den Wert E, wobei auf die Berechnungen und Zahlenwerte aus früheren Arbeiten des Verf. betreffs der Abweichungen der Gase vom idealen Zustande zurückgegriffen wird. Aus den Werten für Luft ergiebt sich bei 0° $E = 419{\cdot}4 . 10^5$ *C. G. S.*, bei 100° $418{\cdot}4 . 10^5$ *C. G. S.*, im Mittel entsprechend 417·0 Kilogramm-Metern. Aus den Daten für Kohlensäure von Regnault, resp. Wiedemann (c_p/c_v) ergeben sich Werte, die in sehr schlechter Übereinstimmung zwischen 433 und $399{\cdot}10^5$ *C. G. S.* schwanken, die möglicherweise von entsprechend grossen Versuchsfehlern herrühren könnten. *R. Abegg.*

---

210. **Salze der Überbor- und Übertitansäure** von P. Melikow und L. Pissarschewsky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. (6) **30**, 693—701. 1898). Das Natriumsalz der Überborsäure, $NaBO_3$, wurde dargestellt durch Einwirken von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd auf ein in Lösung befindliches Gemisch aus äquivalenten Mengen von Borax und Natriumhydroxyd, wobei nach einigem Stehen grosse durchsichtige prismatische Krystalle des genannten Salzes ausfielen. Die Krystalle sind an der Luft, sowie in wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich Sauerstoff. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt die Lösung Wasserstoffsuperoxyd, mit konzentrierter Ozon. Durch Zusatz von Chlorcalcium, resp. Kupfersulfat, Nickelsulfat oder Silbernitrat bilden sich schwerlösliche Niederschläge, die sehr rasch Sauerstoff abgeben und daher der Analyse nicht zugänglich sind. Chlorbaryum bildet dabei einen bei 0° noch beständigen Niederschlag, dessen Analyse der Formel $Ba(BO_3)_2$ entspricht. Die Mangansalze geben Mangansuperoxyd. Das Ammoniumüberborat ist durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Borsäure in Wasserstoffsuperoxyd und Fällung mit Alkohol dargestellt. Die Analyse entspricht der

Formel $NH_4BO_3 + 3H_2O$. Über Schwefelsäure getrocknet, verliert das Salz nach etwa 24 Stunden $2^1/_2$ Mol Wasser. Das Verhalten des Ammoniumüberborats gegenüber Schwefelsäure ist analog dem des Natriumüberborats.

Die übertitansauren Salze der Alkalimetalle entstehen durch Zusatz des entsprechenden Alkalis und Wasserstoffsuperoxyds im Überschuss zu einer Titansäurelösung in der Kälte und Fällung mit Alkohol. Das Kaliumsalz der Übertitansäure bildet bei 0° eine weisse krystallinische Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem Krystallwasser schmilzt, scheidet Sauerstoff ab und wird gelb. Eine wässerige Lösung des Salzes ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls unbeständig. Die Analyse stimmt mit der Formel $\left.\begin{matrix}K_2O_4\\K_2O_2\end{matrix}\right\} TiO_3 + 10H_2O$. Für das Natriumsalz leiten Verfasser auf Grund der Analyse die Formel $(Na_2O_2)_4Ti_2O_7 + 10H_2O$ ab. Wird zur Darstellung des Natriumsalzes ein nur geringer Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd genommen, so entsteht nach Fällung mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ein Niederschlag von der Zusammensetzung $Na_2O_2TiO_3 + 3H_2O$. Dieses Salz bezeichnen die Verfasser als neutrales übertitansaures Natriumsuperoxyd im Gegensatz zu dem vorher genannten, welches sie als basisches Salz betrachten. Aus dem basischen Salze durch Einwirken von Wasser bildet sich unter Entwickelung von Sauerstoff das neutrale Salz. Interessant ist dabei, dass das neutrale Salz, ob auf dem einen oder anderen Wege dargestellt, zunächst stets in Form einer flüssigen Masse entsteht, die nach einigem Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Fraglich ist allerdings, ob die Schwefelsäure etwas zur Sache thut. Bei der Fällung des titansauren Ammoniumsuperoxyds $(NH_4)_2O_2TiO_3H_2O$ aus der wässerigen Lösung mit Alkohol entsteht zunächst eine emulsionsartige Flüssigkeit, aus der nach etwa 24 Stunden gelbe Prismen des Salzes ausfallen. In trockenem Zustande ist das Ammoniumsalz ziemlich beständig, dagegen entwickelt sich in wässeriger Lösung Ammoniak und Sauerstoff. Die Baryumverbindung $BaO_2TiO_3 + 5H_2O$ wurde aus Chlorbaryum und $Na_2OT_2iO_3$ dargestellt. Manganchlorid, sowie Kobaltchlorid geben mit $Na_2O_2TiO_3$ die entsprechenden Superoxyde. Sämtliche Übertitanate geben mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd, mit konzentrierter Ozon und mit Salzsäure Chlor.

M. Herschkowitsch.

---

211. Eine neue Titriermethode zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Gasgemischen von G. W. Chlopin (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. (7) **30,** 750—860. 1898). Die Methode ist im Prinzip identisch mit der seiner Zeit (Berl. Ber. **21** 1888, und **22** 1889,) von L. W. Winkler zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs vorgeschlagenen, die darauf beruht, dass Manganoxydulsalze in alkalischer Lösung in Berührung mit Sauerstoff in Mangansuperoxyd übergehen, das mit Salzsäure aus Jodkalium Jod ausscheidet, welch letzteres in bekannter Weise titriert wird. Die Methode soll sehr genaue Resultate liefern.

M. Herschkowitsch.

---

212. Qualitative Analyse der Metalle ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff von A. Rawitsch (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. (7) **30,** 761—765. 1898). Der Gang der Analyse gestaltet sich wie folgt: Zu der in Frage stehenden Lösung wird zunächst Salzsäure hinzugesetzt, wodurch Silber, Quecksilber und zum Teil Blei gefällt werden. Das Filtrat wird mit gelbem Schwefel-

ammonium versetzt, erwärmt und mehrere Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag enthält die eventuell vorhandenen Schwefelverbindungen der dritten und vierten analytischen Gruppen (*Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Bi, Fe, Zn, Mn*) und Aluminium und Chrom als Hydrate und die phosphorsauren Salze. In Lösung bleiben die Sulfosalze, Alkalien und die Erdalkalien. Erstere werden alsdann wie gewöhnlich mit Salzsäure zerstört und als Sulfide gefällt. Zink und Mangan als Sulfide lassen sich voneinander mit 25% Essigsäure trennen, indem Mangan in Lösung geht Die Trennung der Sulfide Quecksilber-, Wismut-, Blei-, Kupfer-, Kadmium-, Nickel- und Kobaltsulfid voneinander geschieht folgendermassen: durch Aufkochen mit Salpetersäure bleibt Quecksilbersulfid unzerstört, die anderen Sulfide gehen in Lösung, aus der, nach Entfernung der überschüssigen Salpetersäure und und Verdünnung mit Wasser, das zunächst Wismut mit Chlorammonium in bekannter Form und dann das Blei mit Schwefelsäure gefällt wird. Das Filtrat wird neutralisiert und mit Natriumthiosulfat aufgekocht, wodurch Kupfer und Kadmium als Sulfid gefällt werden, die voneinander durch Cyankalium oder auf eine andere bekannte Weise getrennt werden.

In einer Anmerkung zu dieser Abhandlung weist N. Bunge darauf hin, dass eine ähnliche Methode im Jahre 1862 von Dr. Bischof in den Jahresberichten des Realgymnasiums in Köln vorgeschlagen worden ist. *M. Herschkowitsch.*

---

213. **Über die Abhängigkeit der Schmelztemperatur organischer Verbindungen von der Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül** von W. Solonina (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. (7) **30,** 819—822. 1898). Verfasser weist darauf hin, dass die bekannte Regel, wonach die Schmelztemperaturen organischer Säuren mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome höher liegen, als die der vorangehenden oder nächstfolgenden mit ungerader Zahl Kohlenstoffatome, auch auf andere organische Verbindungen Anwendung findet, namentlich auf die Amide der normalen Säuren (eine Ausnahme bildet das Amid der Valeriansäure), auf die Diamine der gesättigten normalen Verbindungen, in welchem die Amidgruppen „an den Enden der Kette gelagert sind“, sowie auch auf die Sulfobenzol- und Benzoylderivate und manche andere Verbindungen. Bei den Monoderivaten der Malonsäure findet eine Umkehrung der genannten Regel statt. Die Monoderivate der Bernsteinsäure zeigen eine Abnahme der Schmelztemperatur mit steigendem Kohlenstoffgehalt. *M. Herschkowitsch.*

---

214. **Über die Zusammensetzung des Kautschuks** von A. Dengin (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. (7) **30,** 843—851. 1898). Proben verschiedener Herkunft und auf verschiedene Weise gereinigt (durch Auflösen in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Fällung mit Alkohol) ergaben einen sehr wechselnden Sauerstoffgehalt, etwa 4 bis 10%; während der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in Atomgewichtsverhältnissen ausgedrückt in den meisten Fällen nahezu 10:16 ist. Verfasser meint, dass dem Kautschuk die Formel $(C_5H_8)_x$ zukommt, und dass dieser an der Luft langsam oxydiert. *M. Herschkowitsch.*

---

215. **Direkte Bestimmung der Wärmetönung der Halogenverbindungen** von N. Beketow (Journ. d.. Russ. Phys.-Chem. Gesell. (8) **30,** 874—876.) Alu-

miniumbromid. (Vorläufige Mitteilung.) Die Wärmetönung des Aluminiumbromids wurde bestimmt, indem eine abgewogene Menge Brom mit einer überschüssigen Menge von Aluminiumspänen in einem dicht verschliessbaren Aluminiumgefässe zusammengebracht wurde. Das weitere bedarf keiner Auseinandersetzung. Dass die Methode schon längst von Andrews vorgeschlagen und angewendet worden ist, erwähnt Verfasser nicht. *M. Herschkowitsch.*

---

216. Die Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen von P. Subow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. (8) **30**, 926—950. 1898). Die Bestimmungen sind mit der Berthelotschen Bombe ausgeführt. Die Zahlen sind mittlere Kalorien, bezogen auf 1 Mol.

Oktan	13133 *K*
Dekan	16243
Trimethylen	8026
Hexylen	9606
Hexamethylen	9440
Methylpentamethylen	9457
norm. Propylalkohol	4845
Isopropylalkohol	4788
norm. Butylalkohol	6438
Isobutylalkohol	6410
tert. Butylalkohol	6345
Amylalkohol	7981
Dimethyläthylkabinol	7908
Heptylalkohol	11139
Methyläthylketon	5874
Methylpropylketon	7409
Methylisopropylketon	7402
Diäthylketon	7419
Methylbutylketon	9028
Pinakolin	8994
Dipropylketon	10594
Methylhexylketon	12153
Kohlensaurer Dimethylester	3442
Kohlensaurer Diäthylester	6538

Verfasser schliesst aus obigen Daten, dass die Verbrennungswärme isomerer Verbindungen ein und derselben chemischen Funktion nicht identisch sind, und weist darauf hin, dass das schon früher von Thomsen, Ostwald und später von Kablukow ausgesprochen worden ist. *M. Herschkowitsch.*

---

217. Über das Verhältnis des Lichtbrechungsvermögens eines gegebenen Körpers im flüssigen Zustande zu dem im gasförmigen von S. Kanonikow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. (8) **30**, 965—974 1898). Bezeichnet man mit r die spezifische Refraktion einer Substanz im gasförmigen Zustande, mit r_1 die im flüssigen, so besteht die Beziehung $\frac{r}{r_1}$ = konst. Der Wert der Konstante ist gleich

dem Zahlenwerte für das spez. Gewicht desjenigen Stoffes, welcher als Einheit zur Bestimmung der Gasdichte gewählt worden ist. Ist als Einheit Wasser gewählt worden, so erhält die Konstante den Wert Eins. Es lässt sich also die spez. Refraktion eines Körpers im gasförmigen Zustande aus der im flüssigen und umgekehrt berechnen. Schreibt man nun die obige Formel in ihrer ausführlichen Gestalt, so lautet sie $\frac{n^2-1}{n^2+2}:\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}=d:d_1$. Da nun nach der elektromagnetischen Lichttheorie $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ gleich dem Bruchteil v des Gesamtvolums ist, welcher von der ponderablen Materie eingenommen wird, so folgt $\frac{v}{v_1}=\frac{d}{d_1}$, d. h. das Verhältnis der wahren Volumina im gasförmigen und flüssigen Zustande ist dem Verhältnisse der Dichten gleich. *M. Herschkowitsch.*

---

218. **Über eine neue Art von Volumenometern** von A. Oberbeck (Wied. Ann. **67**, 209—216. 1899). Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester, namentlich pulverförmiger Körper kann ein auf folgendem Prinzip beruhendes einfaches Volumenometer dienen: Von zwei Gefässen des ursprünglich gleichen Volumens a enthält das eine (2) den Körper vom unbekannten Volumen x; der in beiden gleiche Luftdruck wird durch Vergrösserung der Volumina um v_1, bezw. v_2 auf den gleichen niedrigeren Wert gebracht, dann gilt die Beziehung:

$$x=\frac{a(v_1-v_2)}{v_1}.$$

Der Apparat besteht aus zwei cylindrischen Glasgefässen (mit aufgeschliffenen Deckelplatten), an die je eine enge und lange Glasröhre horizontal angesetzt ist; die beiden Röhren kommunizieren unter sich und mit einem Quecksilbergefäss, das zur Druckänderung gehoben und gesenkt werden kann. Die Zusatzvolumina v_1 und v_2 werden durch die Verschiebung der Quecksilberfäden in den beiden mit Skala versehenen Rohren gemessen, das Anfangsvolumen a durch Versuch mit einem Körper bekannten Volumens bestimmt.

Ungleichheit der Anfangsvolumina und der Röhrenquerschnitte lässt sich eliminieren. Die Empfindlichkeit des Apparats, die grösser als bei den bisherigen Volumenometern erscheint, kann man durch passende Wahl der Gefässe je nach der zur Verfügung stehenden Stoffmenge regulieren. *Wiedeburg.*

---

219. **Über die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gläser mit Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung** von Th. M. Focke (Göttinger Inaug.-Diss.; Wied. Ann. **67**, 132—159. 1899). **Über die Wärmeleitung verschieden zusammengesetzter Gläser** von A. Winkelmann (Wied. Ann. **67**, 160—164. 1899). Focke bestimmt zunächst für eine Glassorte das thermische Leitvermögen in absolutem Mass durch Beobachtung des nahe stationären Wärmestromes von einer heisseren Wassermasse zu einer kälteren durch die Glasplatte hindurch und benutzt dann zur relativen Bestimmung für die anderen Gläser die von Voigt (**26**, 369) angegebene, von ihm genauer behandelte Isothermenmethode: Knickung der Schmelzkurven in einem aus Elaidinsäure und Wachs bestehenden Überzug auf einer aus zwei Glasdreiecken zusammengesetzten Doppelplatte. Für die untersuchten 25 Gläser mit 13 verschiedenen Bestandteilen lässt sich die Leit-

fähigkeit darstellen als lineare Funktion der Gewichtsprozente mittels konstanten Faktoren, die für die einzelnen Bestandteile charakteristisch sind; physikalische Bedeutung haben diese aber wohl nicht, da für As_2O_5 sich ein negativer Faktor ergiebt. Eine deutliche Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Lichtbrechungsindex zeigt sich nicht.

Winkelmann weist nach, dass die Ergebnisse früherer Versuche von Paalhorn über Wärmeleitung in Gläsern sich besser wiedergeben lassen, wenn man die reziproke Leitfähigkeit als lineare Funktion der Volumprozente der Bestandteile darstellt. *Wiedeburg.*

---

220. **Zur Kenntnis der Kanalstrahlen** von A. Wehnelt (Wied. Ann. **67,** 421—426. 1899). Die von Goldstein entdeckten „Kanalstrahlen", die in der ersten, der Kathode dicht anliegenden Schicht des Kathodenlichts sich zeigen und, wenn die Kathode von Kanälen durchsetzt ist, auf der Rückseite der Kathode von den eigentlichen Kathodenstrahlen getrennt beobachtet werden können, bilden in vieler Beziehung ein Gegenstück zu letzteren, so dass man sie auffasst als die Bahnen positiv geladener Partikel, die sich in entgegengesetzter Richtung wie die negativ geladenen Kathodenstrahlenteilchen bewegen (Wien **27,** 677). Auch hinsichtlich der chemischen Wirkung scheint ein Gegensatz zu bestehen: während die Kathodenstrahlen reduzierend wirken (namentlich auf die Alkalihaloide, siehe E. Wiedemann und G. C. Schmidt **18,** 529; **26,** 743), rufen die Kanalstrahlen Oxydationen hervor, so besonders an polierten Kupferplatten; man kann somit auf solchen Platten dauernde Schattenbilder erzeugen von Körpern, die die Kanalstrahlen aufhalten. *Wiedeburg.*

---

221. **Über Tropfelektroden** von G. Meyer (Verh. d. Physik. Ges. zu Berlin, 21. Okt. 1898, Wied. Ann. **67,** 433—438. 1899). Von Palmaer (**25,** 265) ist die von Nernst aufgestellte Theorie der Tropfelektroden (siehe Beilage zu Wied. Ann. **58,** 1896) bestätigt worden, wonach in der Nähe des abtropfenden *Hg*-Strahles eine Verminderung an *Hg*-Salz in der Lösung eintreten muss, weil *Hg*-Ionen durch die frisch gebildeten Oberflächen in das Metall übertreten, um mit den sich aussen anlagernden Anionen eine Doppelschicht zu bilden, während da, wo das abgetropfte *Hg* sich sammelt, der umgekehrte Vorgang stattfindet. Meyer weist darauf hin, dass sich die Erscheinungen auch erklären lassen aus der von ihm eingehend geprüften Warburgschen Theorie (**6,** 368), die nicht so sehr die Änderungen der Doppelschicht, als vielmehr die der Konzentration des vor der Elektrode vorhandenen Metallsalzes als massgebend ansieht. Durch Versuche mit Palmaers Anordnung (l. c. 270, Fig. 4) zeigt er, dass die von diesem beschriebenen Erscheinungen auftreten bei solchen Metallen und Lösungen, von denen als anderweit — nämlich aus den Änderungen der Oberflächenspannung — bekannt angenommen wird, dass sie Metallsalz auf der Trennungsfläche kondensieren, das dann von den Tropfen mit fortgeführt wird. Andere Kombinationen zeigen infolge Lösung des Metalles an beiden Seiten des Tropfapparates eine Konzentrationserhöhung des Metallsalzes. *Wiedeburg.*

---

222. **Die Bedeutung des osmotischen Druckes in der Thermodynamik der Lösungen** von N. Schiller (Wied. Ann. **67,** 291—306. 1899). Durch thermodynamische Behandlung isothermer Kreisprozesse leitet Verf. zunächst das Gesetz

für die Änderung der Dampfspannung einer Flüssigkeit durch einen auf die Trennungsfläche wirkenden äusseren Druck ab (vergl. **16**, 569), ferner werden, indem als solch äusserer Druck bei Lösungen der osmotische Druck eingeführt wird, Formeln aufgestellt für die Verdünnungswärme einer Lösung und für die Lösungswärme eines absorbierten Gases, die genauer aber freilich auch komplizierter sind, als die bekannten, von Kirchhoff auf Grund gewisser Vernachlässigungen hergeleiteten. *Wiedeburg.*

---

223. **Über Beziehungen zwischen Fluidität und elektrolytischer Leitfähigkeit von Salzlösungen, sowie über die Leitfähigkeit von Ölsäure und deren Alkalisalzen in Wasser, bezw. Alkoholen bei verschiedenen Temperaturen** von R. Dennhardt (Erlanger Inaug.-Diss., Wied. Ann. **67**, 325—344. 1899). Um zunächst die vielfach vermutete Beziehung zwischen Fluidität und Leitfähigkeit näher zu prüfen, hat Verf. für eine Reihe von wässerigen Lösungen, die bei bestimmter, von der Temperatur abhängiger, Konzentration ein ausgesprochenes Maximum der Fluidität zeigen, nämlich für solche von NH_4NO_3, NH_4Br, NH_4Cl, KNO_3, KJ, KBr, KCl, die Leitfähigkeit höherer Konzentrationen bei den Temperaturen 0°, 10°, 18° ermittelt. Die Kurven, die die Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration darstellen, geben keine Andeutung für eine nahe Beziehung zwischen Fluidität und Leitfähigkeit, zeigen nur bei KBr und mehr noch KJ einen von dem sonst gefundenen etwas abweichenden Gang. — Weiter wurde für Lösungen von Ölsäure in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, sowie für solche von Kalium- und Natriumoleat in diesen Alkoholen und in Wasser die elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse für die Säure selbst in den Alkoholen sind sehr ähnlich den von Hartwig (**2**, 346) für die Fettsäuren in den gleichen Lösungsmitteln gefundenen; die molekulare Leitfähigkeit wächst im allgemeinen mit wachsender Verdünnung, doch hat sie für die methylalkoholischen Lösungen bei 0·5 *n*, für die äthylalkoholischen bei 1 *n* ein Maximum, gleichzeitig hat hier der Temperaturkoëffizient ein Minimum; im Lauf der Zeit steigt die Leitfähigkeit etwas an. Bei den Oleaten tritt dies nicht ein; ihre wässerigen Lösungen besitzen ausgesprochene Minima der molekularen Leitfähigkeit, während diese bei den alkoholischen Lösungen fehlen. Im Anschluss an Kraffts auf die Beobachtung von Siedepunktserhöhungen gegründete Ansicht erklärt der Verf. diese Verhältnisse durch die Annahme, dass in wässerigen Lösungen durch Hydrolyse z. B. des Natriumoleats neben Natronlauge Ölsäure gebildet wird, die sich aber mit dem Oleat selbst zu saurem Salz von der Formel:

$$\left\{\begin{array}{l} C_{17}H_{33}COOH \\ \quad | \\ C_{17}H_{33}COONa \end{array}\right.$$

zusammenlagert; da letzteres vermutlich wenig dissociiert ist, d. h. kolloidal gelöst bleibt, so entsteht mit wachsender Verdünnung trotz des Auftretens freier Natronlauge zunächst eine Abnahme der molekularen Leitfähigkeit, die erst wenn auch das saure Salz unter Abscheidung von Ölsäure hydrolysiert wird, einer Zunahme Platz macht. Damit stimmt, dass der Temperaturkoëffizient beim Minimum, wo also am meisten saures Salz vorhanden, einen Wert (0·0114) hat, wie ihn sonst saure Salze zeigen, während seine sonstigen Werte gut stimmen mit den bei den Silikaten beobachteten, für deren Verhalten man eine der obigen ganz entsprechende Annahme macht. *Wiedeburg.*

---

224. Kinetische Theorie der Drehung der Polarisationsebene von J. Beckenkamp (Wied. Ann. **67**, 474—480. 1899). Verf. benutzt seine Theorie der die Krystallmoleküle umfliessenden Ätherströme (**22**, 656), um es plausibel zu machen, dass derselbe Stoff (Kieselsäure) infolge verschiedener räumlicher Anordnung der gleichen Molekülgruppen sowohl in optisch aktiver Form (Quarz), als in inaktiver (Tridymit, über 130° gleichfalls hexagonal) vorkommen kann, und zeigt weiter, dass aus solchen Vorstellungen in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Drehung eines Strahles in regulären Krystallen sich unabhängig von der Orientierung der drehenden Platte ergiebt. *Wiedeburg.*

---

225. Über die Reduktion der Quecksilberthermometer aus dem Jenaer Borosilikatglase 59^{III} auf das Luftthermometer in den Temperaturen zwischen 100° und 200° von H. Lemke (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **19**, 33—37 1899). Zur Kontrolle der seinerzeit von Grützmacher (**18**, 185) angegebenen Reduktionen von Thermometern aus dem Glase 59^{III} wurden einige neuere Normalthermometer dieser Art mit solchen aus dem Glase 16^{III}, für die die Reduktionen auf das Luftthermometer durch frühere Versuche bekannt sind, im Temperaturintervall von 100° bis 200° verglichen. Danach betragen die Korrektionen, die an den Angaben der Thermometer 59^{III} behufs Reduktion auf das Luftthermometer anzubringen sind, bei

100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°	200°
0·00	0·00	— 0·02	— 0·04	— 0·08	— 0·13	— 0·19	— 0·28	— 0·39	— 0·52	— 0·67°.

Wiedeburg.

---

226. Uran-Strahlung und die von ihr erzeugte elektrische Leitfähigkeit von E. Rutherford (Phil. Mag. (5) **47**, 109—163. 1899). Der umfangreiche Aufsatz enthält die Ergebnisse von Versuchen, bei denen die vom Uran (Thor) und dessen Verbindungen ausgehende Strahlung in Bezug auf ihre Eigenschaften näher untersucht wurde, namentlich was ihre elektrische Wirkung auf Gase anlangt; die leitenden Gesichtspunkte sind hier dieselben, wie sie vom Verf. im Verein mit J. J. Thomson bei den entsprechenden Versuchen mit Röntgenstrahlen innegehalten wurden (**22**, 654). Im Gegensatz zu Becquerel konnte weder Brechung, noch Polarisation beobachtet werden. Aus den quantitativen Verhältnissen der Absorption der Strahlung schliesst Verf., dass sie aus mindestens zwei Strahlenarten von sehr verschiedener Absorbierbarbeit bestehe. Die meisten Versuche beziehen sich, wie erwähnt, auf das Verhalten von Gasen gegenüber der Uranstrahlung, betreffen den Einfluss des Druckes auf das Absorptionsvermögen der verschiedenen Gase, auf die Geschwindigkeit der Entladung elektrisierter Körper durch die leitend gemachte Gasumgebung, auf den Grad der Gasionisation, behandeln ferner die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen, deren Bewegungsgeschwindigkeit, die Verteilung des Potentialgradienten in einer durchstrahlten, zwischen zwei Kondensatorplatten befindlichen Gasschicht, die Stärke des eine solche Gasschicht durchsetzenden elektrischen Stromes in Abhängigkeit von der angewendeten elektromotorischen Kraft, die durch Trennung der positiven und negativen Ionen erzeugte Elektrisierung eines Gases und deren Beseitigung beim Durchgang durch Drahtnetze. *Wiedeburg.*

Bücherschau.

Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrizität von F. Richarz (neuntes Bändchen der Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens: „Aus Natur und Geisteswelt") VI und 139 Seiten. Leipzig, B. G. Teubner. 1899. Preis geb. M. 1.15.

Hervorgegangen aus Vorträgen, die der Verfasser in den letzten Jahren vor dem naturwissenschaftlichen Verein zu Greifswald und in den dortigen Ferienkursen gehalten hat, bietet das Heftchen eine Darstellung derjenigen Erscheinungen und Theorien auf dem Gebiete der Elektrizität, die bei der überreichen und schnellen Entwickelung unserer Kenntnis und praktischen Verwendung dieser Naturkraft jetzt im Mittelpunkt des Interesses stehen. Behandelt werden in fünf Abschnitten: Die magnetischen und elektrischen absoluten Masseinheiten; Ampère, Volt, Ohm — die Hertzschen elektrischen Schwingungen und die stehenden Wellen auf Drähten — Hertzsche Wellen in freier Luft; Strahlen elektrischer Kraft und die Telegraphie ohne Draht — die Kraftlinien Faradays und seine Anschauungen über das Wesen der elektrischen und magnetischen Erscheinungen; die Teslaströme — die Kathoden- und Röntgenstrahlen. Dem ursprünglichen Zweck entsprechend ist die Darstellung der Hauptsachen unter Verzicht auf mathematische Hilfsmittel völlig allgemeinverständlich gehalten, unterstützt durch die reiche Ausstattung mit 94 Figuren. Für näher interessierte Kreise sind die Zusätze bestimmt, die schwierigere Fragen betreffen, wie das Verhältnis der verschiedenen absoluten Masssysteme zu einander, die speziellen Gesetze der elektrischen Schwingungen, die Wellen magnetischer Kraft u. s. w. Auch die Behandlung dieser Punkte ist im Anschluss an die im übrigen durchgeführte Art der Darstellung möglichst einfach und anschaulich gehalten, und nicht zum wenigsten um ihretwillen dürfte das Werkchen allen denen willkommen sein, die eine nicht im mathematischen Gewand auftretende, übersichtliche und treffende Darstellung dieser neueren Errungenschaften kennen lernen wollen. *Wiedeburg.*

Druckfehlerberichtigung.

Seite 539, Zeile 6 von oben lies Glycin statt Glycerin.

Am 14. Mai 1899 verschied zu Stockholm

LARS FREDRIK NILSON

im 59sten Lebensjahre.

Sein Name gehört dauernd der Geschichte der physikalischen Chemie an.

Am 16. August 1899 verschied

ROBERT BUNSEN

im 89sten Lebensjahre.

Die ganze Kulturwelt verehrte und verliert in ihm den unerreichten Meister der physikalischen Chemie.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.



